

ZUR SYNTHESE UND REAKTIVITÄT
LEWIS-SAURER
ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

Jürgen Heidrich

Disbui. München

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

ZUR SYNTHESE UND REAKTIVITÄT LEWIS-SAURER

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Jürgen Heidrich

aus

München

1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 1. März 1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1984 bis Oktober 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck

danke ich sehr herzlich für viele wertvolle Anregungen und Ratschläge, seine großzügige Unterstützung und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

INHALT

1911

I. Einleitung	1
II. Die Geschichte der Familie	2
1. Die Vorfahren	3
2. Die Eltern	4
3. Die Geschwister	5
4. Die Ehe	6
5. Die Kinder	7
6. Die Enkelkinder	8
7. Die Urenkelkinder	9
8. Die Urgroßelkinder	10
9. Die Urgroßelkinder	11
10. Die Urgroßelkinder	12
11. Die Urgroßelkinder	13
12. Die Urgroßelkinder	14
13. Die Urgroßelkinder	15
14. Die Urgroßelkinder	16
15. Die Urgroßelkinder	17
16. Die Urgroßelkinder	18
17. Die Urgroßelkinder	19
18. Die Urgroßelkinder	20
19. Die Urgroßelkinder	21
20. Die Urgroßelkinder	22
21. Die Urgroßelkinder	23
22. Die Urgroßelkinder	24
23. Die Urgroßelkinder	25
24. Die Urgroßelkinder	26
25. Die Urgroßelkinder	27
26. Die Urgroßelkinder	28
27. Die Urgroßelkinder	29
28. Die Urgroßelkinder	30
29. Die Urgroßelkinder	31
30. Die Urgroßelkinder	32
31. Die Urgroßelkinder	33
32. Die Urgroßelkinder	34
33. Die Urgroßelkinder	35
34. Die Urgroßelkinder	36
35. Die Urgroßelkinder	37
36. Die Urgroßelkinder	38
37. Die Urgroßelkinder	39
38. Die Urgroßelkinder	40
39. Die Urgroßelkinder	41
40. Die Urgroßelkinder	42
41. Die Urgroßelkinder	43
42. Die Urgroßelkinder	44
43. Die Urgroßelkinder	45
44. Die Urgroßelkinder	46
45. Die Urgroßelkinder	47
46. Die Urgroßelkinder	48
47. Die Urgroßelkinder	49
48. Die Urgroßelkinder	50
49. Die Urgroßelkinder	51
50. Die Urgroßelkinder	52
51. Die Urgroßelkinder	53
52. Die Urgroßelkinder	54
53. Die Urgroßelkinder	55
54. Die Urgroßelkinder	56
55. Die Urgroßelkinder	57
56. Die Urgroßelkinder	58
57. Die Urgroßelkinder	59
58. Die Urgroßelkinder	60
59. Die Urgroßelkinder	61
60. Die Urgroßelkinder	62
61. Die Urgroßelkinder	63
62. Die Urgroßelkinder	64
63. Die Urgroßelkinder	65
64. Die Urgroßelkinder	66
65. Die Urgroßelkinder	67
66. Die Urgroßelkinder	68
67. Die Urgroßelkinder	69
68. Die Urgroßelkinder	70
69. Die Urgroßelkinder	71
70. Die Urgroßelkinder	72
71. Die Urgroßelkinder	73
72. Die Urgroßelkinder	74
73. Die Urgroßelkinder	75
74. Die Urgroßelkinder	76
75. Die Urgroßelkinder	77
76. Die Urgroßelkinder	78
77. Die Urgroßelkinder	79
78. Die Urgroßelkinder	80
79. Die Urgroßelkinder	81
80. Die Urgroßelkinder	82
81. Die Urgroßelkinder	83
82. Die Urgroßelkinder	84
83. Die Urgroßelkinder	85
84. Die Urgroßelkinder	86
85. Die Urgroßelkinder	87
86. Die Urgroßelkinder	88
87. Die Urgroßelkinder	89
88. Die Urgroßelkinder	90
89. Die Urgroßelkinder	91
90. Die Urgroßelkinder	92
91. Die Urgroßelkinder	93
92. Die Urgroßelkinder	94
93. Die Urgroßelkinder	95
94. Die Urgroßelkinder	96
95. Die Urgroßelkinder	97
96. Die Urgroßelkinder	98
97. Die Urgroßelkinder	99
98. Die Urgroßelkinder	100
99. Die Urgroßelkinder	101
100. Die Urgroßelkinder	102

Meinen Eltern
und Elfi

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Allgemeiner Teil	8
1. Darstellung und Reaktionen des σ,σ -Ethindiid- verbrückten Komplexes $(OC)_5ReC\equiv CRe(CO)_5$ (3)	8
1.1. Einführung und Literaturübersicht	8
1.2. Untersuchungen zur Synthese von $(OC)_5ReC\equiv C-$ $-Re(CO)_5$ (3)	10
1.3. Spektroskopische Eigenschaften von 2 und 3	12
1.4. Reaktionen von 3	13
2. Darstellung und spektroskopische Unter- suchungen von Pentacarbonylrhenium(I)-Kom- plexen mit Schwefel-Heterocyclen als Liganden	17
2.1. Einführung und Literaturübersicht	17
2.2. Reaktionen von $(OC)_5ReBF_3$ (1) mit Tetra- hydrothiophen, 1,4-Dithian, 1,3-Dithian und 1,3,5-Trithian	18
2.3. Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 6-12	20
2.3.1. IR-Spektren	20
2.3.2. ^1H -NMR-Spektren	21
2.3.3. Freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger$	32
3. Verschiedene Reaktionen von $(OC)_5ReBF_3$ (1)	35
3.1. Reaktion von 1 mit Trimethylsilylmethylether	35
3.2. Reaktion von 1 mit Azobenzol	39

3.3.	Reaktion von 1 mit Kaliumdichromat	40
4.	Übergangsmetallkomplexe mit O-koordiniertem Perrhenat	43
4.1.	Literaturübersicht	43
4.2.	Darstellung der Verbindungen 16-22	44
4.3.	Spektroskopische Eigenschaften von 16-22	45
4.4.	Substitutionsreaktionen an 16 und 22	46
5.	Fluorosulfat-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe	50
5.1.	Einführung und Literaturübersicht	50
5.2.	Darstellung der Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{-}$ $\text{-MOSO}_2\text{F}$ (M = Mo 25 , W 26)	50
5.3.	Spektroskopische Eigenschaften von 25 und 26	51
6.	Vergleich der Koordinationsstärken von schwach koordinierenden Anionen anhand von spektros- kopischen Daten	54
7.	Cobalt(III)-Porphyrin-Komplexe	60
7.1.	Einführung und Literaturübersicht	60
7.2.	Darstellung und spektroskopische Eigen- schaften von $[\text{Co}(\text{TPP})]^+ \text{BF}_4^-$ (27)	61
7.3.	Reaktionen von 27	63
7.3.1.	Mit Triphenylphosphan	63
7.3.2.	Mit Natriumazid	63
7.3.3.	1,3-Dipolare Cycloadditionsreaktionen am Azid-Liganden von 29	65
7.3.3.1.	Einführung und Literaturübersicht	65

7.3.3.2. Reaktion von 29 mit Acetylendicarbonsäure- dimethylester	67
7.3.3.3. Reaktion von 29 mit Cyclohexylisocyanid	69
7.3.4. Reaktion von 27 mit Kaliumtricyanmethanid	70
7.3.4.1. Einführung und Literaturübersicht	70
7.3.4.2. Darstellung und spektroskopische Eigen- schaften von $\text{Co}(\text{TPP})(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ (33)	71
8. Darstellung und spektroskopische Eigen- schaften von $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ (34)	72
Experimenteller Teil	74
1. Allgemeine Vorbemerkungen	74
2. Physikalische Messungen und Analytik	75
3. Ausgangsverbindungen	76
4. Darstellung der Verbindungen 2-34	77
4.1. Darstellung der Verbindungen 2-5 aus Kapitel 1	77
4.2. Darstellung der Verbindungen 6-12 aus Kapitel 2	79
4.3. Darstellung der Verbindungen 13-15 aus Kapitel 3	82
4.4. Darstellung der Verbindungen 16-24 aus Kapitel 4	84
4.5. Darstellung der Verbindungen 25 und 26 aus Kapitel 5	89
4.6. Darstellung der Verbindungen 27-33 aus Kapitel 7	90



4.7. Darstellung der Verbindung 34 aus Kapitel 8	93
Literaturverzeichnis	95
Zusammenfassung	115
Abkürzungen	118
Dank	119

Einleitung

Elektronisch und koordinativ ungesättigte Übergangsmetallkomplexe finden in der modernen Komplexchemie viel Interesse. Ihre hohe Reaktivität ermöglicht eine vielfältige Anwendung in der Katalyse und der Synthese. Die katalytische Wirksamkeit dieser Verbindungen - die Möglichkeit zur Koordination und Aktivierung der Substrate am Metall ist bei ihnen erfüllt - wird bei vielen technischen Verfahren bereits genutzt, wie der Olefin- und Alkin-Metathese, der Oxo-Synthese, der Fischer-Tropsch-Reaktion, der Hydrierung, Oligo- und Polymerisation und der Cyclisierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen¹⁾.

In der präparativen metallorganischen Chemie haben koordinativ ungesättigte Komplexe als Bausteine von Verbindungen mit instabilen oder ungewöhnlichen Liganden große Bedeutung erlangt. Einige Beispiele dazu:

- Das photochemisch aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dargestellte, hochreaktive $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (16-Elektronensystem) bildet mit Xenon und Alkanen bei tiefen Temperaturen die Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-Xe}^{2)}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Alkan}^{3)}$.
- Das im freien Zustand instabile Schwefelmonoxid konnte in zahlreichen Verbindungen durch Komplexierung stabilisiert werden⁴⁾.
- Die Fixierung von Benzol als planares Cyclohexatrien mit zwei unterschiedlich langen C-C-Bindungen gelang erstmals

mit dem System " $(C_5Me_5)(OC)_2Re$ "⁵⁾.

- Besonders interessant sind die formal ungesättigten Verbindungen $M(CO)_3(PR_3)_2$ ($M = Mo, W$; $R = Cy, i-Pr$) von Kubas, die eine "agostische" $M-H-CR_3$ -Bindung eingehen und sogar molekularen Wasserstoff addieren⁶⁾. Die Zahl von η^2-H_2 -Komplexen hat in den letzten Jahren drastisch zugenommen*.

- Durch Substitution von Schwefeldioxid in $[(OC)_5Re(SO_2)]^+$ mit NS^+ konnte Mews das Dikation $[(OC)_5Re(NS)]^{2+}$ erhalten⁷⁾.

Ein weiteres Anwendungsgebiet von koordinativ ungesättigten Komplexen ist die C-H-Aktivierung. Vor allem M.L.H. Green, R.G. Bergman, W.A.G. Graham und R.H. Crabtree gelang es Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Cyclohexan, Neopentan, Propan und Methan an ungesättigte Übergangsmetalle oxidativ zu addieren⁸⁾.

Koordinativ ungesättigte Spezies entstehen im allgemeinen durch thermische oder photochemische Abspaltung von Liganden (meist CO). Eine andere Darstellungsmöglichkeit beruht in der Einführung von "schwach koordinierenden Anionen"⁹⁾. Übergangsmetallverbindungen mit Metallatomen in niedrigen Oxidationsstufen können im Sinne des HSAB-Prinzips als weich, die Anionen sehr starker Säuren

* Weitere Beispiele sind $(OC)_5Cr(\eta^2-H_2)^{6b-d)}$, $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mo(\eta^2-H_2)^{6e)}$, $HfIr(PPh_3)_2L(\eta^2-H_2)^+$ ($L = \text{Benzochinon}$)^{6f)}, $H_2Ir(PCy_3)_2(\eta^2-H_2)^+$ ^{6g)}, $M(dppe)_2(H)(\eta^2-H_2)^+$ ($M = Fe, Ru$)⁴⁰⁾.

(z.B. BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^-) als hart klassifiziert werden. Komplexe dieser Zusammensetzung verhalten sich gegenüber Nucleophilen (Lewis-Basen) wie ungesättigte 16-Elektronensysteme und werden daher als metallorganische **Lewis-Säuren** bezeichnet. Der kationische Charakter dieser Verbindungen manifestiert sich z.B. in einer relativ kurzwelligen Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im IR-Spektrum von Carbonyl-Komplexen. Eine tatsächliche Koordination der Anionen konnte durch IR- und NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden. Für einige Verbindungen liegen Kristallstrukturanalysen vor¹⁰⁻¹⁶).

Lewis-saure Komplexe reagieren bereits unter milden Bedingungen mit sehr schwachen Nucleophilen (H_2O , Aceton usw.) unter Verdrängung des schwach koordinierten Anions (X). Mit neutralen Nucleophilen entstehen dabei kationische, mit anionischen Nucleophilen neutrale Verbindungen:

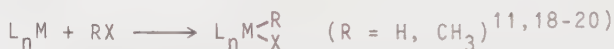


Nach der Isolobalanalogie von Hoffmann¹⁷⁾ besteht aufgrund ähnlicher Grenzorbitale ("Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt...", sowie die Anzahl der Elektronen in diesen...")¹⁷⁾ eine Verwandtschaft zwischen Lewis-sauren Komplexen und dem Carbenium-Ion CH_3^+ . Die Reaktion einer metallorganischen Lewis-Säure mit einem Nucleophil läßt sich demnach der Alkylierung

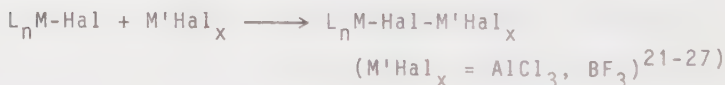
(z.B. mit Methyljodid) an die Seite stellen.

Die Darstellungsmöglichkeiten Lewis-saurer Komplexe sind vielfältig und vom Übergangsmetall und dem einzu-führenden Anion (X^-) abhängig:

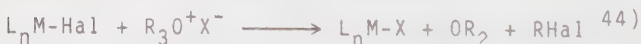
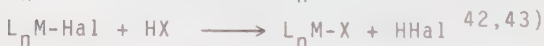
a) Oxidative Addition an 16-Elektronensysteme



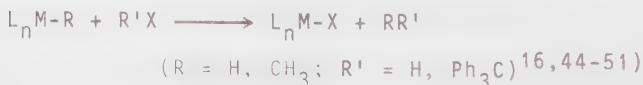
b) Addition von Lewis-Säuren an das Halogenatom von Halogenokomplexen



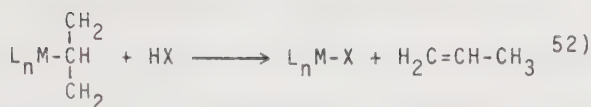
c) Abstraktion eines Halogenids mit Silbersalzen, starken Säuren oder Oxoniumsalzen



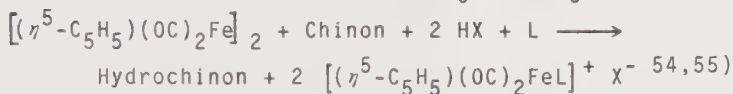
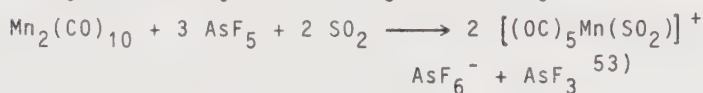
d) Hydrid- oder Methyl-Abstraktion mit starken Säuren oder Tritylsalzen



e) Protonierung von η^3 -Allylkomplexen



f) Oxidationsreaktionen, z.B.



Die aufgeführten Reaktionen wurden zum Teil in Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels oder eines guten Liganden durchgeführt, sodaß die entsprechenden kationischen Spezies $[\text{L}_n\text{M}-\text{L}]^+ \text{X}^-$ erhalten wurden. Zur Isolierung der Verbindungen mit koordiniertem Anion ist die Verwendung von nicht koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. CH_2Cl_2 , Pentan) und das Arbeiten unter absolutem Wasserausschluß notwendig.

Die Lewis-sauren Verbindungen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{L})-\text{M}-\text{X}$ ($\text{L} = \text{CO}$, PR_3 ; $\text{M} = \text{Mo}$, W ; $\text{X} = \text{BF}_4$, AsF_6 , SbF_6 , PF_6 , SO_3CF_3 , $\text{SO}_3\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$, $\text{OC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$), $\text{Ind}(\text{OC})_3\text{WFBF}_3$ und $(\text{OC})_5\text{MFBF}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re), sowie $\text{Ir}(\text{I})$ -, $\text{Ir}(\text{III})$ - und $\text{Pt}(\text{II})$ -Komplexe wurden in unserem Arbeitskreis dargestellt und charakterisiert^{11,15,16,40-42,46,56-59}.

Besonders das System $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ findet aufgrund seiner Eigenschaften Beachtung:

- Das $(OC)_5Re$ -Fragment ist relativ stabil (Ausnahmen bilden Additionsreaktionen von starken Nucleophilen an einer CO-Gruppe (Basenreaktion nach Hieber)⁶⁰)*.
- Die CO-Liganden erweisen sich IR-spektroskopisch als eine gute Sonde für den Ablauf von Reaktionen.
- Die Verbindung läßt sich leicht aus der Methylverbindung und HBF_4 -Etherat darstellen^{15,16}):



Die Reaktionsvielfalt dieses Systems war in unserem Arbeitskreis häufig Gegenstand von Untersuchungen. So wurden bereits viele Reaktionen von $(OC)_5ReBF_3$ mit Anionen (Halogenide, Nitrit, Formiat, Oxalat, Quadratat und Thioquadratat, $M(CN)_x^{n-}$ ^{15,16,63a}), Pseudohalogenide^{15,16,62,63a}), Chalkogenide^{62,65}) und neutralen Liganden (H_2O , H_2S , CO, THF, Aceton, Acetonitril, Nitromethan, Alkene^{15,16,63,64}), Alkine^{15,40,63b,66}), N-Heterocyclen, Aldehyde, Phosphane^{62,67,69b}), Isonitrile^{68,69a}) durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit werden neue Reaktionen von $(OC)_5ReBF_3$ vorgestellt. Daneben werden neue Lewis-saure Systeme mit den, in der Literatur wenig beachteten, schwach koordinierenden Anionen Fluorosulfat und Perrhenat beschrieben. Ferner sind die Darstellung und Reaktionen eines

* $(OC)_5ReBF_3$ reagiert mit OH^- zu einem zweikernigen Komplex der analytischen Zusammensetzung $[(OC)_4ReCOOH]_n$ ^{15,61}), mit NH_3 und Dimethylamin entstehen die Carbamoyl-Komplexe $(OC)_4(H_3N)ReC(O)NH_2$ bzw. $(OC)_4(Me_2HN)ReC(O)NMe_2$ ⁶²).

Lewis-sauren Cobalt(III)-Porphyrin-Komplexes, sowie 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen am Azid-Liganden Gegenstand folgender Ausführungen.

Allgemeiner Teil

1. Darstellung und Reaktionen des σ,σ -Ethindiid-verbrückten Komplexes $(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5$ (3)

1.1. Einführung und Literaturübersicht

Die zahlreichen Übergangsmetallkomplexe mit terminalen (A) und σ,π -verbrückten Alkynyl-Liganden (B) wurden in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt⁷⁰⁾. In den letzten Jahren wurde eine Reihe neuer Beispiele beschrieben⁷¹⁻⁸⁹⁾. Von Mangan-



A



B



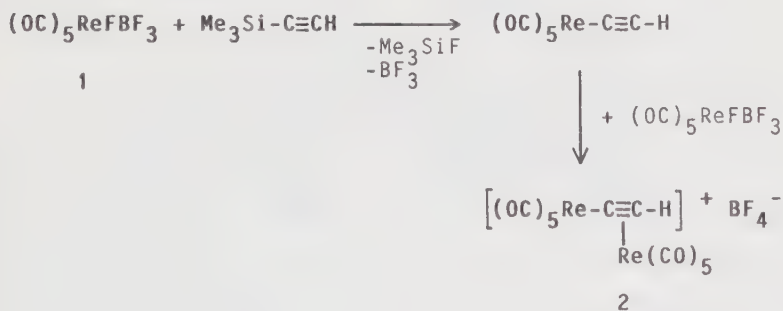
C

und Rheniumcarbonylen sind die Komplexe $(OC)_5M-C\equiv C-R$ (40,66,90,91) und $(OC)_{5-n}L_nM-C\equiv C-R$ ($M = Mn, Re$; $L = PR_3$)^{92,93)} bekannt.

Verbindungen mit σ,σ -Acetylid-Brücken (C) sind von Übergangsmetallen selten. Einige Komplexe wurden von Gold(I), Palladium- und Platin(II) synthetisiert ($RAu-C\equiv C-Au$ ^{70,94)}, $Ph_3PAu-C\equiv C-AuPPh_3$ ⁹⁵⁾ und $(R_3P)_2(Cl)M-C\equiv C-M(Cl)(PR_3)$ ($M = Pd, Pt$)⁹⁶⁾). Ein Acetylid-Dianion, das an vier Metallatome gebunden ist, wurde in einem Ruthenium-Cluster gefunden⁹⁷⁾.

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von σ,σ -Acetylid-verbrückten Komplexen eignen sich die terminalen Ethinyl-Verbindungen $L_nM-C\equiv C-H$, die durch Basen deprotoniert werden

können. Auf diese Weise wurden die Verbindungen $\text{LAu-C}\equiv\text{C-AuL}$ durch Umsetzung von $\text{LAu-C}\equiv\text{C-H}$ mit Natriumethanolat in Anwesenheit von LAu-Cl erhalten^{70,94,95}). Die Bis-Pd- und Pt-substituierten Acetylene entstehen analog, jedoch mit Diethylamin als Deprotonierungsmittel und unter CuCl -Katalyse⁹⁶). In unserem Arbeitskreis ist von Appel erstmals der Komplex $(\text{OC})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-Re}(\text{CO})_5$ (3) in einer Zwei-Stufen-Synthese gefaßt worden^{40,66}). Das hochreaktive Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)-rhenium (1) wurde dabei mit Ethinyltrimethylsilan zum σ, π -Ethinid-verbrückten Komplex $[(\text{OC})_5\text{Re}-(\mu-\eta^1, \eta^2-\text{C}\equiv\text{CH})\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{BF}_4^-$ (2) umgesetzt. Man kann annehmen, daß sich bei dieser Reaktion zunächst $(\text{OC})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-H}$ bildet, an dessen C-C-Dreifachbindung die Lewis-Säure $(\text{OC})_5\text{Re}^+$ addiert wird:



Die Triebkraft der Reaktion ist wohl in der hohen Bindungsenergie der Si-F-Bindung zu suchen, die etwa doppelt so groß ist wie die einer Si-C-Bindung⁹⁸).

Durch die Koordination von $(\text{OC})_5\text{Re}^+$ an die Dreifachbindung von $(\text{OC})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-H}$ wird das H-Atom stark acid; so läßt sich 2 mit Natriumethanolat leicht zur Verbindung 3 deprotonieren

(Schema 1)*. Appel konnte **3** IR-, ^{13}C -NMR- und massenspektroskopisch nachweisen^{40,66}).

1.2. Untersuchungen zur Synthese von $(\text{OC})_5\text{Re-C}\equiv\text{C-Re}(\text{CO})_5$ (**3**)

Die Synthese von **2** nach Appel wurde - mit einer Ausbeute von 73% (bezogen auf Rhenium)** - optimiert; die gasförmigen Nebenprodukte Me_3SiF und BF_3 konnten IR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden.

Lappert¹⁰⁰), sowie - in neuerer Zeit - Sebald und Wrackmeyer¹⁰¹) zeigten, daß Alkynyltrimethylstannane zur Einführung von Alkynyl-Liganden in Metallkomplexe besonders geeignet sind. So erhält man **2** auch - in geringerer Ausbeute (30%) - durch die Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit $\text{Me}_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-SnMe}_3$ (Schema 1). Die Bildung der protonierten Verbindung **2** und nicht, wie erwartet, von **3** beweist die Beteiligung von Wasser an dieser Reaktion. Bei der Deprotonierungsreaktion von **2** zu **3** mit Natriumethanolat konnte ebenfalls die Ausbeute (88%) verbessert werden**; das Produkt wurde analysenrein erhalten. Die Reaktion von **2** mit $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ liefert neben **3** auch das dimere Rheniumcarbonyl $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$; eine quantitative Trennung beider Produkte war nicht möglich. Der Einsatz von anderen Basen (Amine, H_2O) führte zu keiner weiteren Verbesserung der Ausbeuten.

* **3** entsteht nicht bei der Umsetzung von Na_2C_2 oder Li_2C_2 mit $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ (nach Versuchen von Dr. K. Raab, Universität München). Die Reaktion von Na_2C_2 und Li_2C_2 mit $(\text{OC})_5\text{MnBr}$ liefert $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ⁹⁹).

** Appel gibt für **2** 40%, für **3** keine Ausbeute an⁴⁰).

Die Reaktion von **1** mit $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ führte zu keiner definierten Verbindung, es wurden nur schwarze, ölige Polymerisationsprodukte erhalten.

1.3. Spektroskopische Eigenschaften von 2 und 3

Beide Verbindungen wurden bereits von Appel IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-, sowie massenspektroskopisch charakterisiert⁴⁰⁾.

Auffällig im IR-Spektrum von **2** ist die sehr intensive $\nu(\text{CH})$ -Bande bei 3155 cm^{-1} . Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung absorbiert bei 1870 cm^{-1} , ähnlich wie zum Beispiel in einem $\sigma,\pi\text{-C}_2\text{H}$ -verbrückten Dirhodium-Dikation¹⁰²⁾.

Im IR-Spektrum von **3** findet man für die $\nu(\text{CO})$ -Banden das typische Aufspaltungsmuster von $(\text{OC})_5\text{Re}$ -Fragmenten (Abb. 1, Tab. 1). Die symmetrieverbotene $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung tritt nicht auf.

Von Verbindung **3** konnte auch ein Raman-Spektrum erhalten werden*. Es zeigt - wie für zentrosymmetrischen Bau (Punktgruppe D_{4d} oder D_{4h}) zu erwarten - die Gültigkeit des Alternativ-Verbots (Abb. 1). Die sehr starke Bande bei 2002 cm^{-1} ordnen wir der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zu; die weiteren Banden sind $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen (Tab. 1).

* Für die Anfertigung der Ramanspektren bin ich Herrn Prof.Dr. H. Knözinger und Herrn Dipl.-chem. H. Zeilinger zu Dank verpflichtet.

1.4. Reaktionen von 3

a) Mit Säuren

3 läßt sich mit HBF_4 -Etherat fast quantitativ wieder zu **2** protonieren (Schema 1). Auch ein Überschuß an HBF_4 -Etherat führt zu keiner Abspaltung von Acetylen.

Mit konzentrierter Salzsäure, sowie mit reiner Fluorsulfonsäure reagiert **3** unter Acetylen-Abspaltung zum Chloro- bzw. Sulfonato-Komplex **4**:



3

4a: $\text{X} = \text{Cl}$

b: $\text{X} = \text{OSO}_2\text{F}$

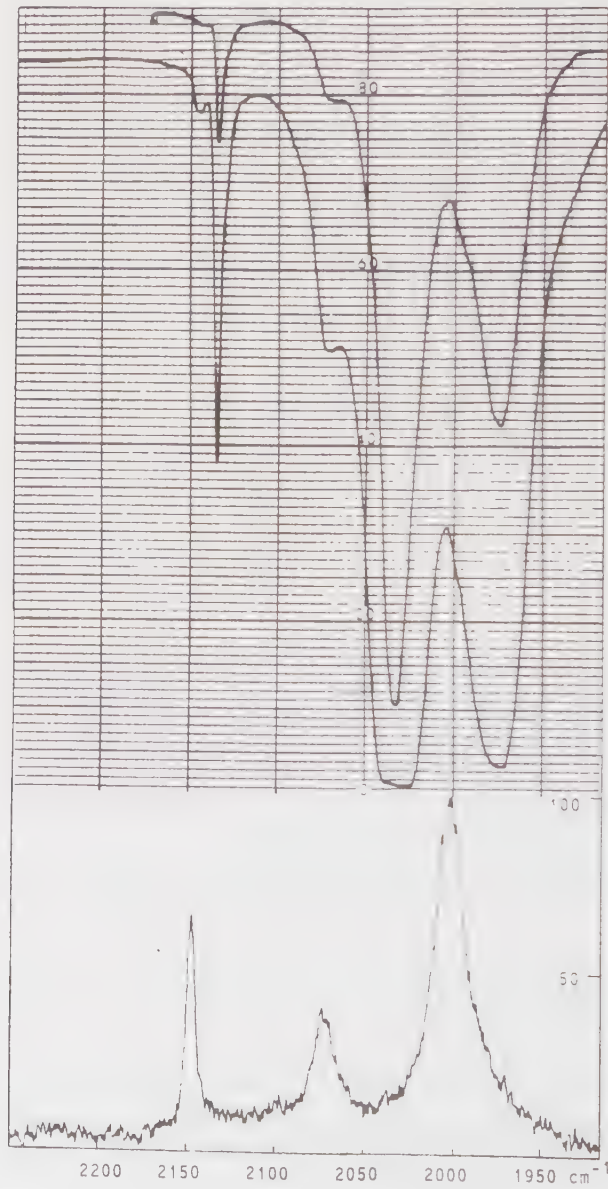
Der Sulfonato-Komplex **4b** wurde früher von Mallela und Aubke durch die Reaktion von $(\text{OC})_5\text{ReX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit AgSO_3F erhalten und kann im IR-Spektrum anhand der charakteristischen $\nu(\text{SO})$ - und $\nu(\text{SF})$ -Absorptionen (siehe Kap. 5) identifiziert werden¹⁰³).

Mit der relativ schwachen Propionsäure reagiert **3** nicht.

b) Mit $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ (**1**)

Die Umsetzung von **3** mit der Lewis-sauren Verbindung **1** liefert einen kationischen Komplex der analytischen Zu-

Abb. 1: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von 3 (in CH_2Cl_2).



Tab. 1: IR- und Raman-Daten von 2 und 3 (in cm^{-1})

Komplex	IR			Raman	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
2 ^a	2170s 2165sh 2125sh 2115sh 2110vs 2055vs 2038vs 2012vs	3155s	1870s	-	-
3	2135m 2068s 2035vs 2003vs 1962vs 1920sh ^a 2135m 2073sh 2035vs 1974vs ^b	-	-	2154s 2073m ^b	2002vs ^b

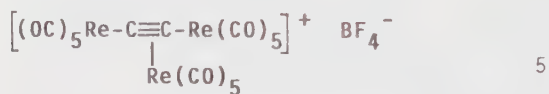
^a In Nujol ^b In CH_2Cl_2

sammensetzung $[(\text{OC})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{BF}_4^-$ (5).

Das IR-Spektrum von 5 zeigt die typischen $\nu(\text{CO})$ -Banden einer Pentacarbonyl-Verbindung (2164sh, 2154 sh, 2143 m, 2081sh, 2022vs,br, 1979sh, 1950sh cm^{-1} , in Nujol)*, sowie die $\nu(\text{BF})$ -Absorptionen von freiem BF_4^- (1050 cm^{-1}). Im Massenspektrum wurde nur der Massenpeak von CO gefunden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von 5 in üblichen Lösungsmitteln (Aceton, CH_2Cl_2 , THF) und der raschen

* Das Spektrum von 5 gleicht im CO-Bereich dem von 2.

Zersetzung in Nitromethan bzw. DMSO konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden. Mit den zur Verfügung stehenden Daten ergibt sich für 5 folgender Strukturvorschlag:

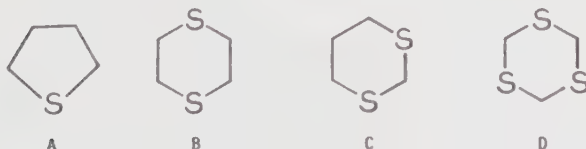


2. Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Pentacarbonylrhenium(I)-Komplexen mit Schwefel-Heterocyclen als Liganden

2.1. Einführung und Literaturübersicht

Übergangsmetallkomplexe, die die Ringsysteme Tetrahydrothiophen (A), 1,4- (B) und 1,3-Dithian (C), sowie 1,3,5-Trithian (D) enthalten, finden besonders wegen ihrer Stereochemie viel Interesse. Von Tetrahydrothiophen (THT) sind die Komplexe $(OC)_5M(THT)$ ($M = Cr, Mo, W$)¹⁰⁴, $(OC)_4Fe(THT)$ ¹⁰⁴, $(\eta^5-C_5H_5)-(OC)_2Mn(THT)$ ¹⁰⁴, $(OC)_3Mo(THT)_3$ ¹⁰⁵, $Fe(OEP)(CO)(THT)$ ($OEP =$ Octaethylporphyrin)¹⁰⁶, $RAu(THT)$ und $R_3Au(THT)$ ($R = C_6Cl_5$)¹⁰⁷ bekannt.

1,4-Dithian (Dt) als einfach gebundener Ligand wird in den Verbindungen $[(H_3N)_5Ru(Dt)]^{2+}(PF_6^-)_2$ ¹⁰⁸ und $[(\eta^5-C_5H_5)-Rh(CH_3CN)(Dt)]^{2+}$ ¹⁰⁹ beschrieben; als Brückenligand fungiert 1,4-Dithian in den Komplexen $[(OC)_3M(Dt)]_2$ ($M = Mo, W$), $[(OC)_3MnBr(Dt)]_2$ ¹¹⁰ und $[L_2Rh(Dt)]_2$ ($L = PR_3, Cl, COD$)¹⁰⁹.



Durch die zweizählige Koordination des Dithians an ein Metallatom wurde eine Fixierung der Wannen-Konformation in den

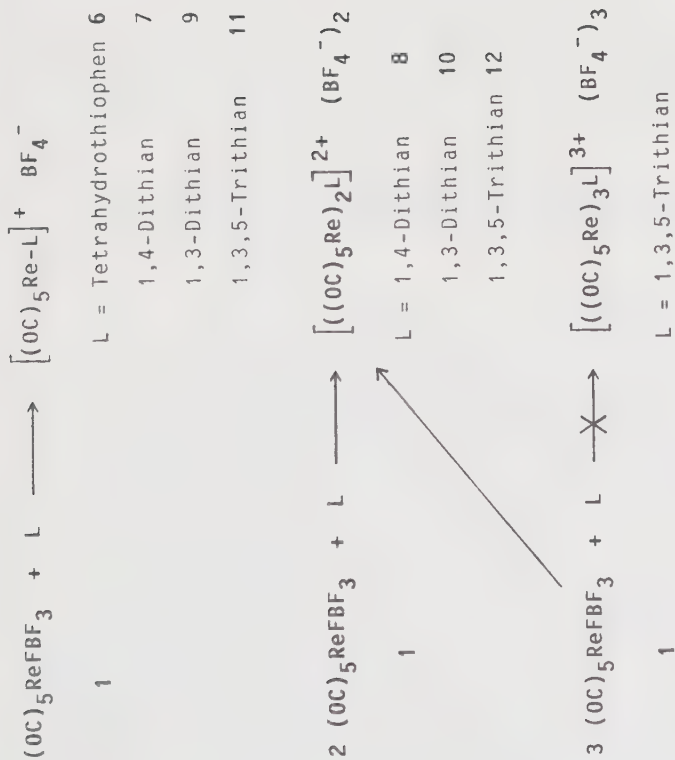
Verbindungen $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{Dt})]^+$, $[\text{PdBr}_2(\text{Dt})]_n$ und $\{\text{Pd}(\text{2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{Dt})\}^+$ ¹⁰⁹⁾ gefunden.

1975 wurde über die Synthese und Kristallstruktur des ersten Carbonyl-Komplexes mit 1,3-Dithian, $(\text{OC})_4\text{Fe}(\text{Dt})$, berichtet¹¹¹⁾. In der Festkörperstruktur nimmt der Heterocyclus die Sessel-Konformation ein, ein Schwefelatom besetzt die axiale Position der trigonal bipyramidalen Umgebung des Eisens. Einige Quecksilber¹¹²⁾, Niob¹¹³⁾, Tantal¹¹³⁾ und Kupfer-Komplexe¹¹⁴⁾ von 1,3-Dithian sind ebenfalls bekannt. Die Chrom- und Wolfram-Carbonyle $(\text{OC})_5\text{M}(\text{Dt})$ entstehen durch die Reaktion von $(\text{OC})_5\text{-M}(\text{THF})$ mit 1,3-Dithian¹¹⁵⁾.

Von Schenk und Schmidt wurden die ersten Übergangsmetallkomplexe mit 1,3,5-Trithian (Tt) erhalten, $(\text{OC})_5\text{M}(\text{Tt})$ (M = Cr, Mo, W)¹¹⁶⁾. Auch Platinverbindungen des Typs $(\text{PtXMe}_3)_2\text{-(Tt)}$ (X = Cl, Br) sind bereits synthetisiert worden¹¹⁷⁾.

2.2. Reaktion von $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3$ (1) mit Tetrahydrothiophen, 1,4-Dithian, 1,3-Dithian und 1,3,5-Trithian

1 reagiert in Dichlormethan mit Tetrahydrothiophen, 1,4- und 1,3-Dithian, sowie mit 1,3,5-Trithian unter Substitution des schwach koordinierten BF_4 -Liganden zu den Verbindungen 6-12. Je nach eingesetzter Stöchiometrie entstehen dabei ein- oder zweikernige mono- bzw. dikationische Komplexe (Schema 2). Auch der Einsatz von drei Äquivalenten 1 führt bei der Umsetzung mit einem Äquivalent 1,3,5-Trithian nur zum zwei-



Schema 2

kernigen Komplex **12**, was wahrscheinlich auf den großen sterischen Anspruch von drei $(OC)_5Re$ -Gruppen zurückzuführen ist.

10 ist unseres Wissens nach der erste zweikernige 1,3-Dithian-Komplex.

Gegenüber Luftfeuchtigkeit erweisen sich **6-12** als relativ stabil; sie können unter Schutzgas mehrere Wochen lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Der Isolobalanalogie¹⁷⁾ folgend kann die Reaktion von **1** mit Schwefel-Heterocyclen als S-Alkylierung formuliert werden, die zur Bildung von Mono- bzw. Bis-Sulfoniumsalzen führt.

2.3. Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 6-12

2.3.1. IR-Spektren

Die Verbindungen **6-12** zeigen im IR-Spektrum das für Penta-carbonyl typische Muster der $\nu(CO)$ -Banden. Durch die relativ großen S-Cyclen-Liganden wird die C_{4v} -Symmetrie gestört, so daß die an sich IR-verbotene B_1 -Bande mit mittlerer Intensität auftritt. Das unkoordinierte BF_4^- erscheint bei allen Verbindungen als breite Absorption im Bereich von $1044-1050\text{ cm}^{-1}$. Die IR-Daten von **6-12** sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2: IR-Daten von 6-12 (in Nujol, in cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{BF})$
6	2164m 2102sh 2071s 2045vs 2033s 1992sh	1044vs, br
7	2168m 2107sh 2096sh 2046vs, br	1049vs, br
8	2168m 2112m 2070sh 2052vs 2022s 1980sh	1049vs, br
9	2162m 2104m 2059sh 2044vs 2035vs 1985sh	1049vs, br
10	2169m 2107m 2055vs 2044s	1044vs, br
11	2167m 2107m 2084sh 2065s 2039vs 2009sh	1050vs, br
12	2168m 2106m 2046vs,br 1996sh	1050vs, br

2.3.2. ^1H -NMR-Spektren

- $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{THT})]^+ \text{BF}_4^-$ (6) :

Das Spektrum von 6 zeigt zwei Multipletts, erzeugt durch die Protonen in α - und β -Stellung zum koordinierten Schwefelatom, im erwarteten Intensitätsverhältnis (Tab. 3). Der Ein-

fluß der Koordination an das $(OC)_5Re$ -Fragment macht sich in einer Tieffeld-Verschiebung der Resonanzen im Vergleich zum freien Liganden bemerkbar (größere Entschirmung der Protonen durch Bildung von Sulfoniumsalz). Die Koordinationsverschiebungen betragen für die α -CH₂-Protonen 0.90 ppm und für die β -CH₂-Protonen 0.35 ppm; bei dem analogen THF-Komplex $[(OC)_5Re(THT)]^+ BF_4^-$ findet Raab geringere Werte (0.75 bzw. 0.32 ppm)¹⁵⁾.

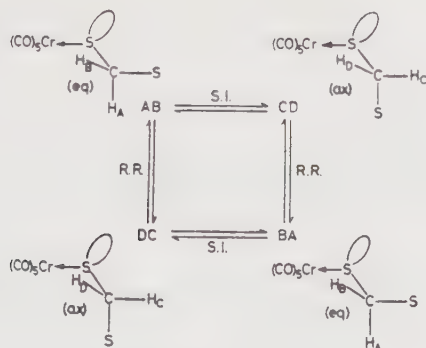
- 1,4-Dithian-Komplexe **7** und **8** :

Durch die bei Raumtemperatur schnelle Ringinversion wurden für die axialen und äquatorialen Protonen der CH₂-Gruppen nur gemittelte Signale beobachtet. Die dadurch chemisch äquivalenten Protonen in der symmetrisch koordinierten Verbindung **8** erzeugen ein Singulett, die Protonen in **7** dagegen zwei Multipletts mit unterschiedlichen Koordinationsverschiebungen (Tab. 3).

Das dynamische Verhalten und die besondere Stereochemie der Komplexe $(OC)_5M(1,3-Dt)$ und $(OC)_5M(Tt)$ ($M = Cr, W$) wurde von Abel durch Tieftemperatur-NMR-Studien ausführlich untersucht¹¹⁸⁾. Bei den Verbindungen des Typs $(OC)_5M(1,3-Dt)$ gibt es zwei mögliche Strukturen, die $(OC)_5M$ -Gruppe kann axial oder äquatorial zum Ring stehen. An diesen Konformationen können zwei dynamische Prozesse ablaufen, nämlich die Ring-Reversion (R.R.) und die Inversion des pyramidalen Schwefelatoms (S.I.)*. Daraus ergibt sich nach Abel folgendes dynamische Spin-Problem (zur Vereinfachung werden

* Bei höheren Temperaturen wird in substituierten 1,3,5-Trithian-Komplexen noch ein intramolekularer 1,3-shift der Metallfragmente beobachtet^{118,120)}.

nur die Protonen der S-CH₂-S-Gruppe behandelt)¹¹⁸⁾:



Die zwei Prozesse bewirken also unterschiedliche Effekte auf die räumlichen Verhältnisse am Ringsystem. Durch die Schwefel-Inversion werden axiale mit axialen (z.B. $A \rightleftharpoons C$) bzw. äquatoriale mit äquatorialen Protonen ($B \rightleftharpoons D$) gemittelt, die Ring-Reversion dagegen überführt axiale Protonen in äquatoriale und umgekehrt ($A \rightleftharpoons D$).

- $[(OC)_5Re(1,3-Dt)]^+ BF_4^-$ (9) :

Das Spektrum zeigt bei Raumtemperatur vier Resonanzen im Intensitätsverhältnis 1:1:1:1. Bei tiefem Feld erscheint ein breites Singulett, das von den C(2)-Methylenprotonen erzeugt wird; die drei Multipletts werden gemäß ihrer Hochfeld-Verschiebung den H-Atomen in C(5)-, C(4)- und C(6)-Position zugeordnet (Abb. 2, Tab. 3).

Beim Abkühlen der Probe verbreitert sich das Singulett der C(2)-Protonen (die Signale der restlichen CH₂-Gruppen sind durch Kopplungen unübersichtlich und werden in folgender

Tab. 3: ^1H -NMR-Daten von 6-12 (δ in ppm)

Komplex	Position der Protonen	δ	δ freier Ligand	Koordinationsver- schiebung (ppm)
6	2,5	3.66 m	2.76 m ^a	0.90
	3,4	2.23 m	1.88 m	0.35
7	2,6	3.45 m	2.82 s ^b	0.63
	3,5	3.02 m		0.20
8 9 (+30°C)	2,3,5,6	3.70 s ^b	2.82 s ^b	0.88
	2	4.65 s, br	3.81 s ^a	0.84
	6	3.68 m		0.85
	4	3.03 m	2.83 m	0.20
	5	2.36 m	2.00 m	0.30
(-68°C)	2 (a)	4.94 d		
	2 (e)	4.40 d		
	6	3.66 m		
	4	3.07 m		
	5	2.33 m		

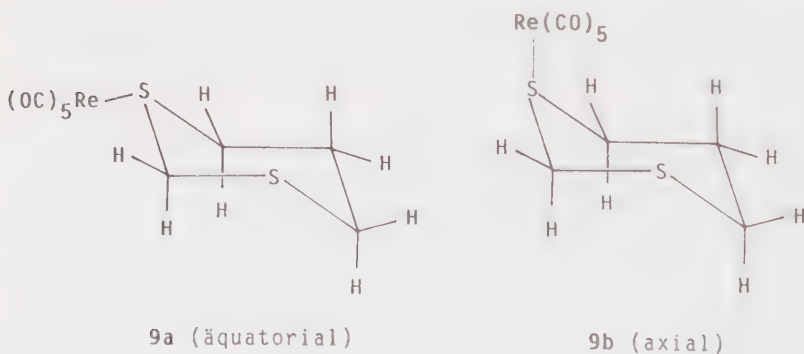
Fortsetzung Tab. 3

Komplex	Position der Protonen	δ	δ freier Ligand	Koordinationsver- schiebung (ppm)
10 (+30°C)	2	5.41 s, br (2H) ^a	3.81 s ^a	1.60
	4, 6	3.83 m (4H)	2.83 m	1.00
	5	2.57 m (2H)	2.00 m	0.57
	2 (a)	5.68 d (1H) ^a		
	2 (e)	5.23 d (1H)		
(-68°C)	4, 6	3.85 m (4H)		
	5	2.61 m (2H)		
	2, 6 (a)	5.51 d (2H) ^a		
	2, 6 (e)	4.25 d (2H)		
	4 (a)	4.81 d (1H)		
11 (-68°C)	4 (e)	4.07 d (1H)		
	2	5.29 m, br (2H) ^a	4.26 s ^a	1.03
	4, 6	4.60 m, br (4H)		0.34
12 (+30°C)				

^a In d6-Aceton, interner Standard

^b In d6-DMSO, interner Standard

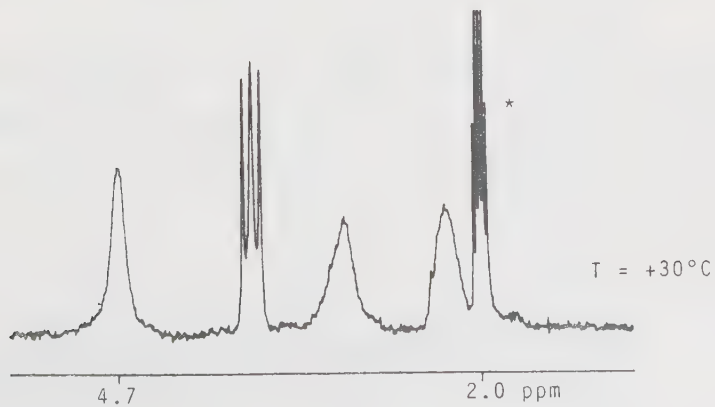
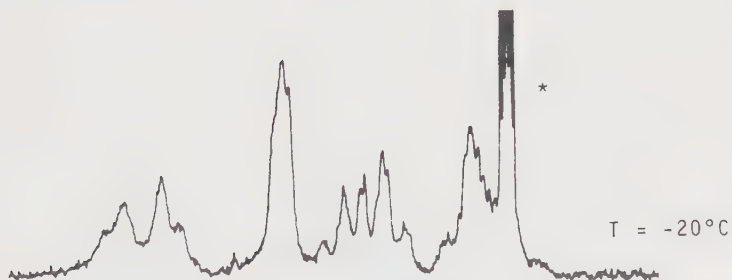
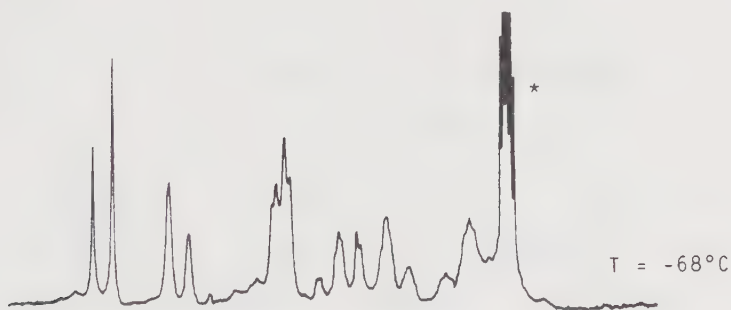
Diskussion vernachlässigt) und bei ca. $+5^{\circ}\text{C}$ tritt Koaleszenz ein. Das Spektrum bei -68°C (Abb. 2) zeigt das Muster eines AB-Systems, das durch die geminale Kopplung der Protonen erzeugt wird ($J_{\text{AB}}=12.7\text{ Hz}$). Die Signale des Hochfeld-Teils sind sichtbar breiter als die des Tieffeld-Teils, was auf eine long-range W-Kopplung eines äquatorialen C(2)-Protons mit einem äquatorialen C(6)-Proton zurückzuführen ist^{118,119}). Das äquatoriale H-Atom kann daher dem Dublett mit tieferer Frequenz (höheres Feld) zugeordnet werden. Aus dem Auftreten von nur einem AB-System läßt sich die Existenz von nur einem der zwei möglichen Konformeren (9a und 9b) beweisen, da jede Konformation ein AB-System, beide zusammen also vier Dubletts erzeugen würden.



Aus sterischen Gründen wird bei einfach koordinierten 1,3-Dithianen die äquatoriale Konformation (9a) begünstigt, was auch die Kristallstrukturanalyse von $(\text{OC})_4\text{Fe}(1,3\text{-Dt})$ ¹¹¹) und die Untersuchungen von Abel¹¹⁸⁾ belegen.

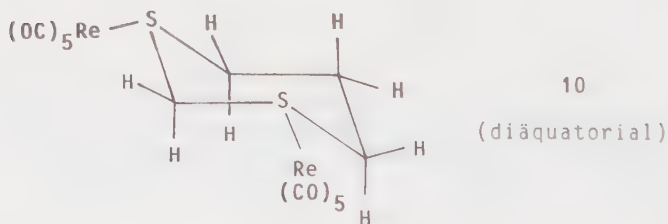
Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von **9** (in d^6 -Aceton)

* Aceton



- $[(OC)_5Re(1,3-Dt)Re(CO)_5]^{2+} (BF_4^-)_2$ (**10**) :

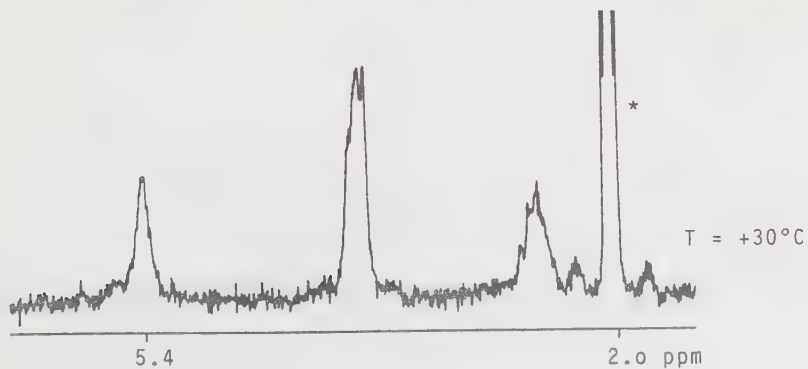
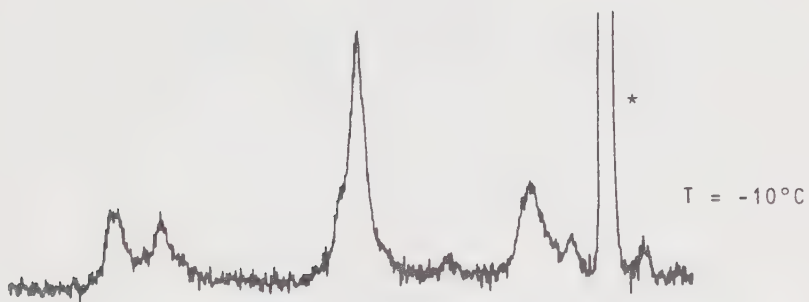
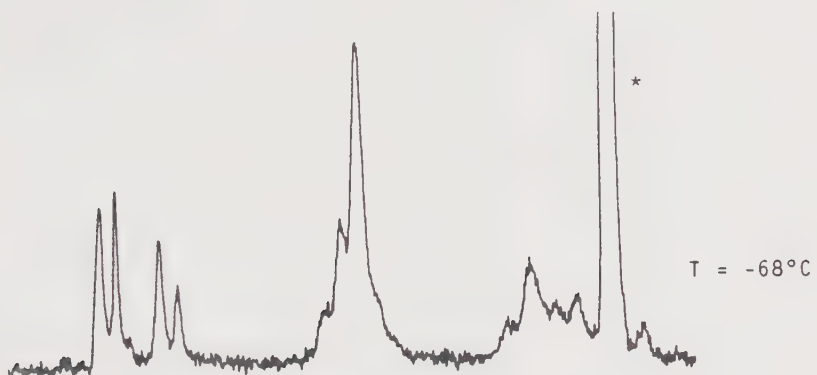
Bei der zweikernigen Verbindung **10** sind drei Konformationen möglich: die zwei $(OC)_5Re$ -Gruppen können diaxial (a,a), diäquatorial (e,e) oder axial und äquatorial (a,e) zum Ring stehen. Im Spektrum bei $-68^\circ C$ erscheint für die C(2)-Protonen nur ein AB-System ($J_{AB}=12.2$ Hz), das bei $+15^\circ C$ koalesziert und bei ca. $+30^\circ C$ zu einem breiten Singulett wird (Abb. 3). Durch analoge Betrachtungen wie bei **9** kann auch bei **10** auf die Existenz von nur einer Konformation (bei tiefen Temperaturen) geschlossen werden. Die $(OC)_5Re$ -Gruppen werden durch die große 1,3-diaxiale Wechselwirkung in die äquatorialen Stellungen gedrängt.



Die anderen CH_2 -Gruppen erzeugen zwei Multipletts im Intensitätsverhältnis 2:1; das Multiplett mit der größeren Tieffeld-Verschiebung wird den C(4)- und C(6)-Protonen zugeordnet (Tab. 3).

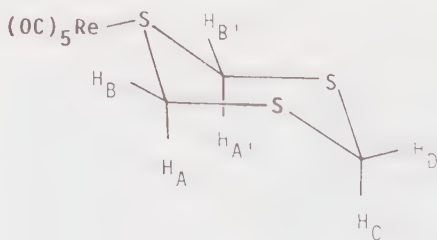
Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von 10 (in d^6 -Aceton)

* Aceton



- 1,3,5-Trithian-Komplexe **11** und **12** :

Im Spektrum der einkernigen Verbindung **11** werden bei $+30^{\circ}\text{C}$ nur zwei sehr breite, relativ unstrukturierte Signale beobachtet (das System befindet sich nahe dem Koaleszenz-Punkt); eine Zuordnung der Signale war hier nicht möglich. Bei -68°C erscheinen dagegen vier scharfe Dubletts mit den Intensitäten 2:1:2:1, die durch zwei AB-Systeme erzeugt werden ($\text{AA}'\text{BB}'\text{CD}$). Die Zuordnung der Resonanzen konnte mit Hilfe der Kopplungskonstanten, der Intensitätsverteilung und einem Vergleich mit dem Spektrum des analogen Komplexes $(\text{OC})_5\text{W}(\text{Tt})^{118)}$ durchgeführt werden und ist in Abb. 4 angegeben. Wie daraus ersichtlich ist, absorbieren die axialen Protonen bei höheren Frequenzen als ihre äquatorialen Partner, eine Tatsache, die für schwefelhaltige sechsgliedrige Ringe nicht ungewöhnlich ist^{119,121)} und auch bei den Verbindungen **9** und **10** beobachtet wurde. Die Kopplungskonstanten in **11** betragen $J_{\text{AB}}=15.0\text{ Hz}$ und $J_{\text{CD}}=15.1\text{ Hz}$.

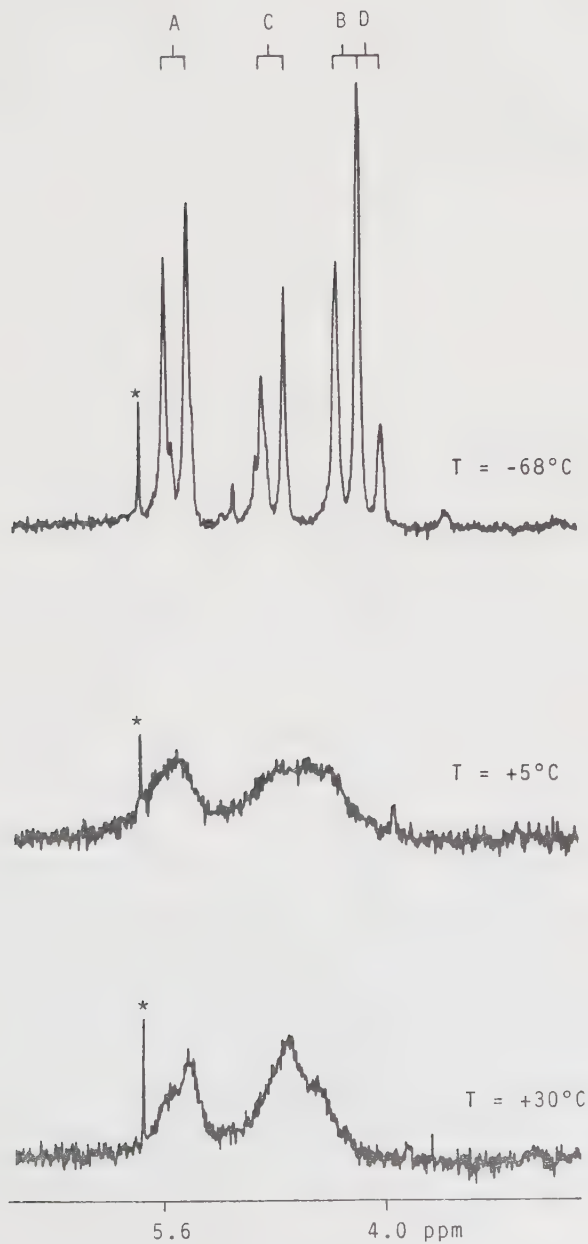


11 (äquatorial)

In seinen Untersuchungen über Chrom- und Wolfram-Trithian-

Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von **11** (in d^6 -Aceton)

* Verunreinigung



Komplexe¹¹⁸⁾ findet Abel für die beiden Konformationen eine Population von 0.82 (e) und 0.18 (a) für die Wolfram-Verbindung und von 0.68 (e) und 0.32 (a) für die Chrom-Verbindung. Im Gegensatz dazu konnten wir für den analogen Re-Komplex **11** nur das Auftreten in der sterisch begünstigten äquatorialen Konformation feststellen.

Die Bis-Sulfonium-Verbindung **12** kann - analog zu **10** - in drei verschiedenen Konformationen auftreten (e,e; a,a; e,a). Das Tieftemperatur-Spektrum (-68°C) zeigt die Resonanzen von mindestens vier AB-Systemen (durch die teilweise Überlagerung der Signale kann keine eindeutige Aussage getroffen werden). Wir nehmen daher an, daß **12** in mehreren Konformationen vorliegt, wobei die günstigeren e,e- und e,a-Konformerer bevorzugt sein sollten. Im Spektrum bei Raumtemperatur werden zwei sehr breite Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 beobachtet, die wir gemäß ihrer Tieffeld-Verschiebung den C(2)- und C(4,6)-Methylenprotonen zuordnen (Tab. 3).

2.3.3. Freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger$:

Aus der Koaleszenz-Temperatur (T_k , ± 5 K) und dem Frequenzunterschied der Resonanzen der AB-Systeme ($\Delta\nu$, in Hertz) kann die Energiebarriere für den Übergang axiale-äquatoriale Konformation nach folgender Gleichung abgeschätzt werden¹²²⁾:

$$\Delta G^\ddagger = T_k \cdot 1.914 \cdot 10^{-2} \cdot (9.972 + \log \frac{T_k}{\Delta\nu})$$

Die ermittelten Werte der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ für **9**, **10** und **11** sind in Tab. 4 angegeben. Die komplexierten Ringsysteme besitzen, wie erwartet, eine geringere Mobilität gegenüber den freien Liganden; die Unterschiede betragen ca. 14-17 kJ/mol. Der Unterschied von $\Delta G^\ddagger$ zwischen einfach gebundenem (**9**) und zweifach gebundenem (**10**) 1,3-Dithian liegt bei nur 3 kJ/mol.

Tab. 4: $\Delta G^\ddagger$ -Werte für **9**, **10** und **11**

Verbindung	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)	Ref.
9	57	-
10	60	-
(OC) ₅ Cr(1,3-Dt)	50.6	118
11	62	-
(OC) ₅ Cr(1,3,5-Tt)	51.2	118
(OC) ₅ W(1,3,5-Tt)	53.0	118
1,3-Dithian	43.1	123
1,3,5-Trithian	46.4	123
Cyclohexan	42.7	123

Da beide dynamischen Prozesse (Schwefel-Inversion und Ring-Reversion) eine Überführung der Konformationen ($a \longleftrightarrow e$) bewirken, ist eine Zuordnung der beobachteten Koaleszenz-Phänomene und damit der ermittelten $\Delta G^\ddagger$ -Werte nicht ohne weiteres möglich. Abel rechnet jedoch die ge-

fundenen $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Cr- und W-Dithian bzw. Tri-thian-Komplexe mit folgenden Argumenten der Schwefel-Inversion zu¹¹⁸⁾:

- Die Inversionsenergien sind vom Übergangsmetall abhängig; für die Cr-Komplexe werden kleinere Werte gefunden, was aus einer effizienteren p_π - d_π -Überlappung im Übergangszustand resultiert.
- Die Übergangsmetalle haben auf die Ring-Reversionsenergie dagegen nur einen kleinen Einfluß^{118,124)}. Die beobachteten Energien liegen nur um ca. 6 kJ/mol höher als die der freien Liganden¹¹⁸⁾.

Auch der Einfluß der formalen Oxidationsstufen der Metalle auf die Energiebarriere der Schwefel-Inversion wurde bereits untersucht¹²⁵⁾. Mit steigender Oxidationsstufe wird bei Komplexen mit 2,3-Dihydrothiophen eine Zunahme der Inversionsenergien gefunden: $W(0) < Re(I) < Ru(II)$. Ein ähnlicher Trend zeigt sich auch bei Pt(II)- und Pt(IV)-Verbindungen¹²⁶⁾.

In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen weisen die Rhenium-Komplexe **9** und **11** größere $\Delta G^\ddagger$ -Werte als die analogen Chrom- und Wolfram-Verbindungen auf (Tab. 4). Die ermittelten freien Aktivierungsenthalpien können der Schwefel-Inversion zugeordnet werden.

3. Verschiedene Reaktionen von $(OC)_5ReBF_3$ (1)

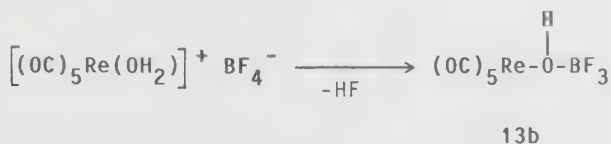
3.1. Reaktion von 1 mit Trimethylsilyl-methylether

1 reagiert bei Raumtemperatur mit Me_3SiOMe unter Spaltung des Ethers zu 13a:

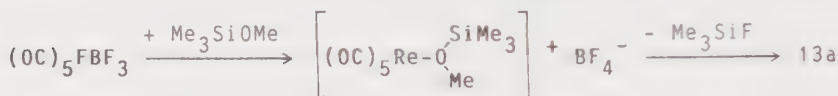


Das Anion $[F_3BOCH_3]^-$ ist schon länger bekannt und entsteht bei der Umsetzung von Methanol mit $F_3B \cdot OEt_2$ ¹²⁷⁾. Die Spaltung von Silylethern durch Tetrafluorborat-Salze ($LiBF_4$, $Ph_3C^+BF_4^-$) bei organischen Synthesen wurde früher beschrieben^{128,129)}. Dabei spielt das Gleichgewicht $BF_4^- \rightleftharpoons F^- + BF_3$ und die thermodynamisch günstige Bildung von Me_3SiF eine wichtige Rolle. Das in 1 komplexgebundene BF_4^- reagiert mit Me_3SiOMe analog.

Nach Raab entsteht aus dem Aqua-Komplex $[(OC)_5Re(OH_2)]^+ BF_4^-$ unter Freisetzung von Fluorwasserstoff der Trifluorhydroxyborato-Komplex 13b^{15,16)}:



Bei der Reaktion von **1** mit Me_3SiOMe kann deshalb als erster Schritt die Koordination des Silylethers an das Lewis-saure Metallzentrum angenommen werden. Der kationische Komplex bildet dann unter Abspaltung von Me_3SiF **13a**:



In der Gasphase der Reaktion wurde Me_3SiF IR-spektroskopisch nachgewiesen. Das IR-Spektrum von **13a** zeigt die typischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen eines Pentacarbonyl-Komplexes; neben den $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen der Methylgruppe werden die $\nu(^{11}\text{BF})$ - und $\nu(^{10}\text{BF})$ -Banden im entsprechenden Isotopenverhältnis beobachtet (Tab. 5). **13a** wurde auch ^{11}B -, ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert; die Daten werden in Tab. 6 denen von $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{O}(\text{H})\text{BF}_3$ (**13b**) gegenübergestellt.

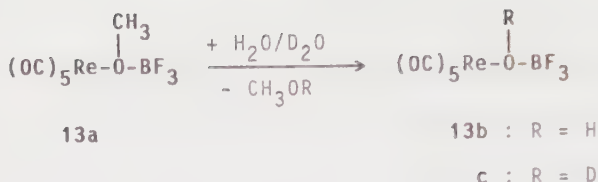
Durch Kopplung mit den Fluoratomen ist das Signal im protonen-entkoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum zu einem Quartett aufgespalten ($J(^{11}\text{B}-^{19}\text{F}) = 7.8 \text{ Hz}$). Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Singulett der CH_3 -Gruppe durch eine Fernkopplung mit dem Boratom leicht verbreitert. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt, daß die Fluoratome in Lösung äquivalent sind. Durch die Kopplung mit einem Boratom wird das Signal zu einem Quartett (Intensität 1:1:1:1) aufgespalten ($J(^{19}\text{F}-^{11}\text{B}) = 7.9 \text{ Hz}$).

Verbindung **13a** ist sehr hydrolyseempfindlich. Sie reagiert mit H_2O und D_2O rasch zu **13b** bzw. zur deuterierten Verbindung **13c**:

Tab. 5: IR-Daten von **13a-d** (in Nujol, in cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{CO})$	$\nu(^{11}\text{BF})$	$\nu(^{10}\text{BF})$	$\nu(\text{OH})$ bzw. $\nu(\text{OD})$	$\nu(\text{BF})$
13a	2166m 2097sh 2040vs	1073s	1113m	-	746m
	2000s 1963 sh	928s	961m		
	2165m 2100m 2055vs				
	2001s ^a				
13b	2170w 2107w 2086m	1082s	1128m	3560s	774m
	2049vs 1998s 1954sh	968s	1000m		
	2164w 2095sh 2051vs				
	1996s ^b				
13c	2164w 2095w 2050vs	1084s	1128m	2635s	749w
	1995s	992s	1027m		
13d	2165m 2097sh 2074m	1108s	1141m	-	733m
	2044vs 1993s 1985sh	920s	953m		

a In CH_2Cl_2 b In Aceton



13b und **13c** wurden IR-spektroskopisch anhand der charakteristischen $\nu(\text{OH})$ - bzw. $\nu(\text{OD})$ -Absorptionen identifiziert (Tab. 5).

Bei der Reaktion von **1** mit Me_3SiOEt kann die Bildung der zu **13a** und **13b** homologen Verbindung $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BF}_3$ (**13d**) nicht eindeutig nachgewiesen werden. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit von **13d** gegenüber Luftfeuchtigkeit konnten keine zufriedenstellenden Elementaranalysen und NMR-Spektren erhalten werden. Im IR-Spektrum einer frisch bereiteten Probe wurden jedoch neben den Banden des Hydrolyseprodukts **13b** weitere $\nu(^{11}\text{BF})$ - und $\nu(^{10}\text{BF})$ -Absorptionen beobachtet, die wir der Verbindung **13d** zuordnen (Tab. 5).

Tab. 6: NMR-Daten von **13a** und **13b**

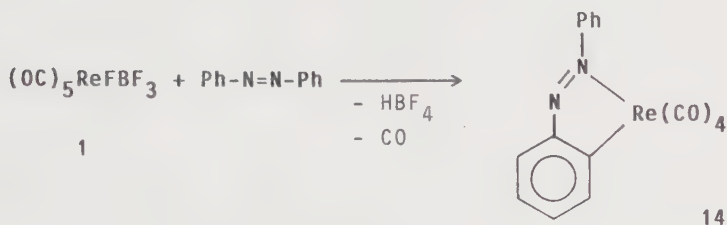
(Standards: ^{11}B -NMR $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ extern, ^1H -NMR CHDCl_2 bzw. TMS intern, ^{19}F -NMR CFCl_3 extern; δ in ppm)

Komplex	^{11}B -NMR	^1H -NMR	^{19}F -NMR
13a ^a	δ -0.33q	δ 3.84s	δ -154.81 q
13b ^{b, c}	δ 4.81dq	δ 5.28m	δ -148.54m

^a In CD_2Cl_2 ^b In d^6 -Aceton ^c Ref. 15,16)

3.2. Reaktion von 1 mit Azobenzol

Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion von **1** mit Azobenzol statt. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 100°C entsteht jedoch das ortho-metallierte Produkt **14**:



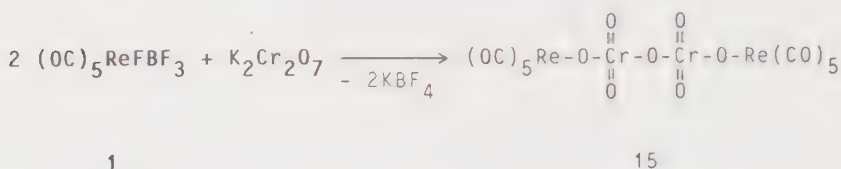
Die tiefrote und luftstabile Verbindung **14** wurde früher von Bruce und Stone durch Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ mit Azobenzol bei hoher Temperatur erhalten¹³⁰⁾.

Ortho-Metallierungsreaktionen sind bei geeignet substituierten Benzolen (z.B. Phenylacetylene, Phenylphosphane, Azobenzol und Phenyl-substituierte Schiffbasen) häufig zu beobachten und werden in einigen Übersichtsartikeln beschrieben^{131,132)}.

14 wurde anhand seiner $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im IR-Spektrum bei 2089m, 1994vs, 1987sh und 1945vs (in Cyclohexan) identifiziert. Ferner erscheinen im Spektrum noch die Banden eines nicht näher untersuchten Zersetzungsprodukts (wahrscheinlich bildet sich durch weitere CO-Abspaltung ein Tricarbonyl-Komplex). Die aromatischen Protonen von **14** erzeugen im ^1H -NMR-Spektrum ein Multipllett bei 8.2-7.1 ppm (in d^8 -Toluol); eine genaue Zuordnung der Resonanzen wurde von Bruce und Stone durchgeführt¹³⁰⁾.

3.3. Reaktion von 1 mit Kaliumdichromat

Bei der Umsetzung von 1 mit $K_2Cr_2O_7$ in Wasser wurde der Dichromat-verbrückte Komplex 15 gefaßt:



Bei der Reaktion bildet sich zunächst der Aqua-Komplex $[(\text{OC})_5\text{-Re}(\text{OH}_2)]^+$, der unter Verdrängung des koordinierten H_2O durch das Dichromat-Ion zu 15 weiterreagiert. Eine Oxidation des Rheniumcarbonyl-Fragments durch das starke Oxidationsmittel $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ wurde nicht beobachtet.

Bemerkenswert an der relativ stabilen Verbindung 15* ist die Tatsache, daß die Metallatome in niedriger (Re(I)) und in hoher (Cr(VI)) Oxidationsstufe nebeneinander vorliegen und "sich vertragen". Der Dichromat-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-(O)Re}(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ wurde von Herrmann erhalten¹³³⁾, hier tritt jedoch das Rhenium in der Oxidationsstufe +5 auf.

15 wurde analytisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen. Im IR-Spektrum erscheinen außer den $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen nur die Schwingungen des Dichromat-Liganden (Tab. 7); die Zuordnung der Banden erfolgte nach Adams¹³⁵⁾. Der Chrom-

* 15 zeigt auch bei extremer kinetischer oder thermischer Energiezufuhr kein explosives Verhalten¹³⁴⁾.

Komplex	$\nu(\text{CO})$	$\nu_a(\text{CrO}_3)$	$\nu_s(\text{CrO}_3)$	$\nu_a(\text{MOM})$	$\nu_s(\text{MOM})$	$\delta(\text{CrO}_3)$
15	2156m 2086w 2042vs 1987s 1950sh 2157w 2054vs 1993s ^a	938vs 962s 970s	863s 875m	719s, br	544m ^b	332m
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	-	920s 944vs 951sh 962sh	881s 898s	756s 791m	550w 561w	371m

^a In CH_2Cl_2 ^b Teilweise durch die starke $\delta(\text{Re-C-O})$ -Bande verdeckt

Tab. 7: IR-Daten von **15** (in Nujol, in cm^{-1})

gehalt von **15** wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und ergibt im Rahmen der Meßgenauigkeit einen befriedigenden Wert (siehe experimenteller Teil).

Aus der wässrigen Lösung von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+ BF_4^-$ fällt mit K_2CrO_4 eine zunächst orangefarbene Verbindung aus, die sich beim Trocknen nach Braun verfärbt und im IR-Spektrum nicht mehr die typischen $\nu(CO)$ -Banden von $(OC)_5Re$ -Gruppen zeigt.

4. Übergangsmetallkomplexe mit O-koordiniertem Perrhenat

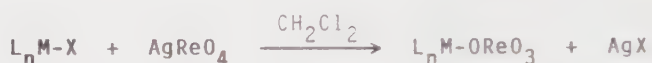
4.1. Literaturübersicht

Perrhenat-Salze einiger Übergangsmetall-Ionen sind schon länger bekannt¹³⁶⁾. Koordiniertes Perrhenat enthalten die Komplexe $M(\text{Pyridin})_4(\text{OReO}_3)_2$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$)¹³⁷⁾ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OReO}_3)]^{2+}$ ¹³⁸⁾. Die Verbindungen $M(\text{PPh}_3)_2-(\text{CO})_2(\text{OReO}_3)$ ($M = \text{Rh, Ir}$) wurden bereits UV-spektroskopisch untersucht¹³⁹⁾*. Von Herrmann wurde ein Bis(perrhenato)-dirhenium-Komplex durch Umsetzung von $(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ mit Triphenylphosphan in Gegenwart von Sauerstoff erhalten¹⁴¹⁾. Eine verbrückende Perrhenat-Gruppe enthält die Verbindung $\text{Re}_2(\mu-\text{O})(\text{N-tert-Bu}_4)(\text{OSiMe}_3)_2(\mu-\text{OSiMe}_3)(\mu-\text{OReO}_3)$ ¹⁴⁰⁾. Durch die Reaktion von $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ mit Sauerstoff entstehen die Komplexe $\text{ReOI}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{OReO}_3)$ und $\text{ReOI}_2(\text{PPh}_3)-(\text{OPPh}_3)(\text{OReO}_3)$, die durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert wurden¹⁴²⁾. Auch der Eisen(III)-Porphyrin-Komplex $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{OReO}_3)$ ^{143a)} und die Verbindung $\text{Ho}(\text{OReO}_3)_3 \cdot 4(1,4\text{-Dithian-1,4-Dioxid}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ enthalten koordiniertes Perrhenat^{143b)}.

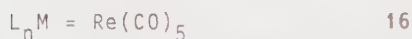
* In der Literatur konnten wir für diese Verbindungen keine Synthese bzw. Charakterisierung durch weitere Spektroskopie-Methoden finden.

4.2. Darstellung der Verbindungen 16 - 22

Die Perrhenato-Komplexe 16-21 entstehen durch Abstraktion von Halogenid aus den entsprechenden Halogeno-Verbindungen mit Silberperrhenat:



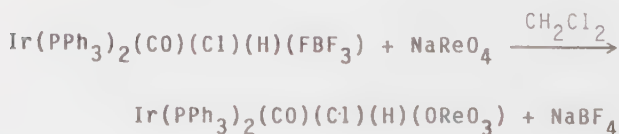
X = Cl, Br



Eine weitere Darstellungsmöglichkeit von 16 ist die Substitution des BF_4 -Liganden in $(OC)_5ReBF_3$ (1) durch ReO_4^- :



Analog wurde der Iridium(III)-Komplex 22 erhalten:



Ein Austausch des Trifluormethansulfonat-Liganden in $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{H})(\text{Cl})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ durch ReO_4^- wurde auch bei längeren Reaktionszeiten nicht beobachtet. CF_3SO_3^- und ReO_4^- besitzen als O-Donorliganden in bezug auf ihre Koordinationsstärke ähnliche Eigenschaften (siehe Kap. 6). Interessant an Verbindung **16** ist die Tatsache, daß das Rheniumatom sowohl in niedriger, als auch in hoher Oxidationsstufe vorliegt (+1 im Metallcarbonyl-Fragment, +7 im ReO_4 -Ligand); vergleichbar mit **16** ist der Komplex $(\text{OC})_5\text{-ReFReF}_5$ mit den Oxidationsstufen +5 und +1¹⁴⁴).

4.3. Spektroskopische Eigenschaften von 16 - 22

Die Koordination des Perrhenat-Ions an das Metall in **16-22** geht aus den IR-Spektren eindeutig hervor. Die tetraedrische Symmetrie des freien ReO_4^- -Ions wird durch die Bindung über ein Sauerstoffatom an das Metall nach C_{3v} bzw. C_s (bei nicht linearer Anordnung des M-O-Re-Fragments) erniedrigt; daher werden in den IR-Spektren vier Bandengruppen für die ReO_4 -Liganden beobachtet (Tab. 8). Die Zuordnung erfolgte nach Mayfield und Bull¹³⁷). Ein ähnliches Aufspaltungsmuster wurde bei Komplexen mit koordiniertem ClO_4^- gefunden³²).

Die Verbindungen **16-22** wurden ferner durch ihre ^1H - und ^{31}P -MNR-Spektren charakterisiert (Tab. 9 und 10).

Über die Stärke der Bindung der ReO_4 -Liganden an die Übergangsmetalle gibt ein Vergleich der spektroskopischen Daten

von **16**, **19** und **22** mit denen von analogen Komplexen Aufschluß. Nach der Lage der $\nu(\text{CO})$ -IR-Absorptionen in **16**, der $\nu(\text{IrH})$ - und der $\nu(\text{CO})$ -IR-Absorption in **22**, sowie von $\delta(\text{PtH})$ in **19** (Tab. 13-15, Kap. 6.) ist das Perrhenat-Ion stärker an das Metall gebunden als ClO_4^- , CF_3SO_3^- und BF_4^- . Ein ausführlicher Vergleich der Koordinationsstärken von schwach koordinierenden Anionen unter Berücksichtigung des Perrhenat-Ions wird in Kap. 6 durchgeführt.

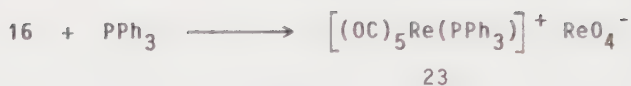
4.4. Substitutionsreaktionen an **16** und **22**

Lewis-saure Komplexe zeichnet eine leichte Substituierbarkeit der Anionen schon durch relativ schwache Nucleophile aus. Aufgrund der geringen Donorstärke von F-koordinierten Anionen und der resultierenden schwächeren Metall-Ligand-Bindung besitzen besonders Komplexe mit dem koordiniertem BF_4^- -Ion für derartige Reaktionen eine große Bedeutung. Bei Verbindungen mit koordiniertem ReO_4^- ist diese Reaktionsvielfalt eingeschränkt. Mit O-Donorliganden wie H_2O , THF und Aceton wurde auch nach mehrtägigen Reaktionszeiten keine Verdrängung von ReO_4^- beobachtet. Die Verbindungen **16-22** erweisen sich deshalb gegenüber Luftfeuchtigkeit als sehr stabil. Liganden mit relativ guten σ -Donoreigenschaften reagieren dagegen rasch; so wird der ReO_4^- -Ligand in **16** durch Triphenylphosphan unter Bildung von **23** verdrängt:

Tab. 8: IR-Daten von **16-24** (in Nujol, in cm^{-1})

Komplex	$\nu_1 (\nu \text{ReO})$	$\nu_2 (\delta \text{ReO})$	$\nu_3 (\nu \text{ReO})$	$\nu_4 (\delta \text{ReO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{IrH})$
16	929	340 329	915 900	316 310	2163 2040 2010 1966	-
17	921	328	866 859	311 304	1991	-
18	926	336 325	918 891	305 295	1980	-
19	-	316	900	308	-	*
20	916	333 324	900 885	312	-	-
21	925	327 320	900	311 305	1929	2090
22	921	328	866 859	311 304	2044	2270
23	-	-	901	313	2154 2092 2083 2030	-
24	-	-	907	315	2055	2203

* Konnte wegen der geringen Intensität nicht beobachtet werden



Das freie Perrhenat-Ion in **23** erscheint im IR-Spektrum als breite Bande bei 901 cm^{-1} . Die weiteren spektroskopischen Daten sind in Tab. 8 und 9 aufgeführt; sie entsprechen den Daten der Verbindung $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{PPh}_3)]^+ \text{BF}_4^-$ ⁶²).

Tab. 9: NMR-Daten von **17-24** (δ in ppm)

Komplex	$\delta(\text{M}-^1\text{H})^{\text{a}}$	$\delta(\text{Ligand})$	$\delta(\text{M}-^{31}\text{P})^{\text{b}}$
17	-	-	33.16 s
18	-	-	30.04 s
19	-24.50 t	-	32.74 s
20	-	4.25 s ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	27.33 s
21	-4.52 dt	-	16.06 d, 4.72 t
22	-21.92 t	-	6.66 s
23	-	-	1.54 s
24	-16.45 t	1.87 s (CH_3CN)	-

^a In CD_2Cl_2 , bezogen auf CHDCl_2

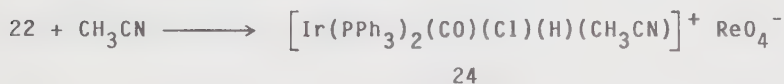
^b In CH_2Cl_2 , H_3PO_4 externer Standard

Tab. 10: Kopplungskonstanten von **19**, **21**, **22** und **24**

Komplex	Kopplungskonstanten (Hz)	
19	$J(^{31}\text{P-M-}^1\text{H})$	14
	$J(^{31}\text{P-}^{195}\text{Pt})$	3011*
21	$J(^{31}\text{P-M-}^1\text{H})$	cis 24
		trans 84
	$J(^{31}\text{P-M-}^{31}\text{P})$	10
22	$J(^{31}\text{P-M-}^1\text{H})$	11.2
24	$J(^{31}\text{P-M-}^1\text{H})$	10.7

* $J(^1\text{H-}^{195}\text{Pt})$ kann wegen der geringen Intensität der ^{195}Pt -Satelliten nicht angegeben werden

22 reagiert mit Acetonitril zu **24**:



24 zeigt im IR-Spektrum ebenfalls die $\nu_3(\text{ReO}_4)$ -Bande des freien ReO_4^- -Ions. In einer CD_2Cl_2 -Lösung von **24** werden im ^1H -NMR-Spektrum auch die Signale von **22** und freiem Acetonitril (1.97 ppm) gefunden (Tab. 9 und 10); in Lösung liegt somit ein Gleichgewicht zwischen **24** und **22** vor.

5. Fluorosulfat-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe

5.1. Einführung und Literaturübersicht

Fluor- und Perfluoralkansulfonate finden als ein- und mehrzählige Liganden viel Interesse. Komplexe mit koordiniertem Fluorosulfat und Trifluormethansulfonat wurden bereits in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt¹⁴⁵⁾. Durch die Umsetzung von $(OC)_5MX$ ($M = Mn, Re; X = Cl, Br$) mit $AgSO_3F$ wurden die Verbindungen $(OC)_5MOSO_2F$ erhalten¹⁰³⁾.

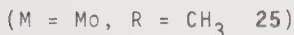
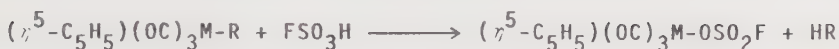
Die Protonierung von Übergangsmetallmethyl-Komplexen des Typs L_nM-CH_3 ($L_n = \eta^5-C_5H_5, CO$) stellt einen bewährten Syntheseweg für Metallsulfonate dar. Dieser wurde bereits 1962 von Wilkinson et al.¹⁴⁶⁾ beschrieben und von verschiedenen Arbeitsgruppen als Darstellungsmethode herangezogen¹⁴⁷⁾.

In unserem Arbeitskreis wurde dieses Verfahren auch zur Isolierung der Verbindungen $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3M-X$ ($M = Mo, W; X = BF_4, SO_3CF_3, SO_3C_6F_{13}, OC(O)C_3F_7$) erfolgreich eingesetzt^{40;41)}. Die analogen Komplexe mit koordiniertem Fluorosulfat sind bisher nicht bekannt.

5.2. Darstellung der Komplexe $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3M-OSO_2F$ ($M = Mo$ 25, $M = W$ 26)

Die Verbindungen 25 und 26 entstehen durch die Reaktion der entsprechenden Alkyl-Komplexe mit Fluorsulfonsäure unter

Alkan-Eliminierung in Dichlormethan:



Gegenüber Luftfeuchtigkeit erweisen sich die rot-violetten Verbindungen 25 und 26 als sehr instabil. IR-spektroskopische Befunde weisen auf eine Hydrolyse des koordinierten Fluoro-sulfats zum Sulfat-Ion hin.

Es ist bekannt, daß FSO_3^- in bezug auf Hydrolyse ein wesentlich instabilerer Ligand als CF_3SO_3^- ist¹⁴⁵⁾; z.B. reagiert $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OSO}_2\text{CF}_3)^{2+}$ in saurer wässriger Lösung unter Spaltung der Co-O-Bindung, bei der analogen FSO_3^- -Verbindung entstehen dagegen F^- und SO_4^{2-} (148).

Diese Eigenschaft von koordiniertem FSO_3^- verringert seine Bedeutung in der präparativen Komplexchemie als stabile Abgangsgruppe gegenüber dem inerteren CF_3SO_3^- .

5.3. Spektroskopische Eigenschaften von 25 und 26

Die Koordination von FSO_3^- an das Übergangsmetall in 25 und 26 läßt sich eindeutig aus den IR-Spektren entnehmen. Durch die einzähnige Koordination über ein Sauerstoff-Atom wird - analog zum CF_3SO_3^- -Ligand - die lokale Symmetrie der SO_3^- -Gruppe von C_{3v} auf C_s erniedrigt. Im IR-Spektrum treten daher statt zwei SO-Valenzschwingungen (E, A_1) drei $\nu(\text{SO})$ -

Tab. 11: IR-Daten von **25** und **26** (in Nujol, in cm^{-1})

Verbindung	$\nu_a(\text{SO}_3)(\text{E})$ A'' $\text{A}'1$	$\nu_s(\text{SO}_3)(\text{A}_1)$ $\text{A}'2$	$\nu(\text{SF})$	$\nu(\text{CO})$
25	1341	1218	759	2065 1987 1958
26	1354	1212	763	2060 1975 1953
$\text{AgSO}_3\text{F } 149)$	1282	1057	767	-

Absorptionen (A'' , A'^1 , A'^2) auf (Tab. 11). Durch die Koordination werden die $\nu(\text{SF})$ -Schwingungen nur unwesentlich zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **25** und **26** zeigen das typische Muster von Tricarbonyl-Komplexen (Tab. 11).

In den ^1H -NMR-Spektren erzeugen die Cyclopentadienyl-Liganden scharfe Singuletts bei 5.88 ppm (**25**) bzw. 6.00 ppm (**26**) (in CD_2Cl_2 , interner Standard). Die chemischen Verschiebungen der ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Signale geben Aufschluß über die Koordinationsstärke des FSO_3^- -Ions. Durch Vergleich mit den analogen $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$ -Komplexen ergibt sich, daß FSO_3^- und CF_3SO_3^- annähernd gleiche Koordinationsstärken aufweisen (siehe Kap. 6).

6. Vergleich der Koordinationsstärken von schwach koordinierenden Anionen anhand von spektroskopischen Daten

Bei Übergangsmetallkomplexen mit schwach koordinierenden Anionen ist deren Koordinationsstärke für Substitutionsreaktionen von ausschlaggebender Bedeutung. Ihre Kenntnis ermöglicht eine effektive Voraussage über Stabilität und Reaktivität dieser Verbindungen. Für die Beurteilung der Koordinationsstärke von schwach koordinierenden Anionen in Übergangsmetallkomplexen erweisen sich folgende spektroskopische Kriterien als instruktiv:

1. Die Lage der Cyclopentadienyl-Protonen-Signale im ^1H -NMR-Spektrum von Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M-X}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Das Metallcarbonyl-Fragment besitzt umso stärker kationischen Charakter, je schwächer das Anion X koordiniert ist. Dies bewirkt eine größere Entschirmung der C_5H_5 -Protonen und damit eine Tieffeld-Verschiebung der Resonanz (Tab. 12)^{46, 56a, 150}.

2. Die Lage der Hydrid-Signale im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindungen mit trans-Anordnung von Hydrid-Ligand und Anion (in oktaedrischen Iridium(III)- und quadratisch planaren Platin(II)-Komplexen). Der geringere trans-Einfluß des schwächer koordinierenden Anions äußert sich in einer Hochfeld-Verschiebung des Signals (Tab. 13 und 14)¹⁵¹.

3. Der gleiche Effekt erzeugt im IR-Spektrum von Komplexen desselben Typs eine Verschiebung der $\nu(\text{M-H})$ -Absorptionen

zu höheren Wellenzahlen (Verkürzung der Metall-Hydrid-Bindung) bei schwächerer Koordination des Anions¹⁵¹⁾ (Tab. 13).

4. Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum von Carbonylkomplexen. Eine höhere positive Ladung am Metall, erzeugt durch schwächere Koordination des Anions, bewirkt eine schwächere Rückbindung zum CO-Ligand und somit eine Verschiebung der Absorptionen zu höheren Wellenzahlen^{23,46,56a)}. Besonders die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen von Metallcarbonylen in niedrigen Oxidationsstufen (z.B. $(\text{OC})_5\text{Re-X}$) reagieren sehr empfindlich auf Änderungen der elektronischen Verhältnisse im Komplex. Dabei zeigt die A_1^2 -Bande, die der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der zum Anion X trans-ständigen CO-Gruppe zugeordnet ist, die stärkste Abhängigkeit von den Donoreigenschaften von X (Tab. 15). Auch bei den Verbindungen $\text{Ir}-(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})(\text{X})$ zeigt sich dieser Effekt trotz einer cis-Stellung von CO-Gruppe und Anion als stark ausgeprägt (Tab. 13).

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten analog gebauter Komplexe anhand dieser Kriterien ermöglicht eine relativ zuverlässige Beurteilung der Koordinationsstärken von Anionen, auch in bezug auf präparative Aspekte. Es ergibt sich folgende Reihe mit abnehmender Stärke der Koordination:



Eine ähnliche Abstufung fanden Byington und Bull aus den Ligandenfeldparametern der Komplexe des Typs $M(\text{Pyridin})_4-X_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)¹⁵²⁾. Der cis-Einfluß der Donorstärke von Liganden auf die chemische Verschiebung und die Phosphor-Metall-Kopplungskonstanten im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde bei den Verbindungen $\text{W}(\text{PPh}_3)(\text{NO})(\text{CO})_4\text{L}$ beobachtet (die Donorstärke nimmt in der Reihe $\text{SbF}_6^- < \text{PF}_6^- < \text{BF}_4^-$ zu)¹⁵³⁾.

Auch wurde gezeigt, daß sich $\delta(\text{IrH})$, sowie $\nu(\text{Ir-H})$ praktisch linear mit der Elektronegativität des Donoratoms des trans-ständigen Liganden L in Komplexen des Typs $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})-(\text{H})(\text{L})$ ändert¹⁵¹⁾. Mit abnehmender σ -Donorstärke von L (höhere Elektronegativität des Donoratoms) wird eine Verkürzung der Ir-H-Bindung (höhere $\nu(\text{Ir-H})$ Wellenzahlen und Hochfeld-Verschiebung von $\delta(\text{IrH})$) gefunden. Anionen mit einem Fluoratom als Donor (z.B. BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-) zählen deshalb zu den am schwächsten koordinierenden Anionen bzw. zu den schwächsten Donoren, wie auch Substitutionsreaktionen bestätigen^{46,56)}.

In neuerer Zeit wurde die Suche nach dem am schwächsten koordinierenden Anion ("the least coordinating anion")¹⁵⁶⁾ forciert. Als mögliche Kandidaten werden die Anionen $[\text{B}_{11}\text{CH}_{12}]^-$ ^{156,157)} und $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ ¹⁵⁸⁾ diskutiert.

Tab. 12: Vergleich der ^1H -NMR- und IR-Daten analoger Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M-X}$ (δ in ppm, ν in cm^{-1})

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\nu(\text{CO})^c$	Ref.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo-}$			
-Cl	5.62 ^b	2044 1974 1935	46, 56a
-OSO ₂ F 25	5.88 ^a	2065 1987 1958	-
-OSO ₂ CF ₃	5.85 ^b	2073 1995 1963	40, 41, 46
-FBF ₃	5.98 ^a	2068 1977	46, 56a
-FPF ₅	6.07 ^a	2076 1977	46, 56a
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{W-}$			
-Cl	5.77 ^b	2038 1961 1915	46, 56a
-OSO ₂ F 26	6.00 ^a	2060 1975 1953	-
-OSO ₂ CF ₃	5.96 ^b	2067 1982 1945	40, 41, 46
-FBF ₃	6.11 ^a	2057 1955	46, 56a

^a In CD₂Cl₂, bezogen auf CHDCl₂

^b In CDCl₃, bezogen auf CHCl₃

^c In Nujol

Tab. 13: Vergleich der ^1H -NMR- und IR-Daten analoger Komplexe des Typs $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})(\text{X})$
(δ in ppm, ν in cm^{-1})

Verbindung	$\delta(\text{IrH})^{\text{a}}$	$\nu(\text{Ir-H})^{\text{b}}$	$\nu(\text{CO})^{\text{b}}$	Ref.
$\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})-$				
-Cl	-	2245	2030	154
-OReO ₃ 22	-21.92	2270	2044	-
-OSO ₂ F	-22.26	2292	2048	*
-OSO ₂ CF ₃	-21.77	2305	2055	11
-FBF ₃	-26.5	2333	2061	11
-FPF ₅	-	-	2072	56d

^a In CD_2Cl_2 , bezogen auf CHDCl_2 ^b In Nujol

* Die Verbindung wurde durch Reaktion von $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})$ mit FSO_3H in Dichlormethan dargestellt.

Tab. 14: Vergleich der ^1H -NMR-Daten analoger Komplexe des Typs $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})(\text{X})$ (δ in ppm)

Komplex	$\delta(\text{PtH})^{\text{a}}$	Ref.
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})-$		
-Cl	-16.22	155
-OReO ₃ 19	-24.50	-
-OCIO ₄	-26.47	155

^a In CD_2Cl_2 , bezogen auf CHDCl_2

Tab. 15: Vergleich der IR-Daten analoger Komplexe des Typs $(\text{OC})_5\text{Re-X}$ (ν in cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (A_1^2 -Bande) ^a	Ref.
$(\text{OC})_5\text{Re}-$		
-Cl	1986	15
-OReO ₃ 16	1995	-
-OSO ₂ CF ₃	2004	43
-FBF ₃	2008	15, 16

^a In CH_2Cl_2

7. Cobalt(III)-Porphyrin-Komplexe

7.1. Einführung und Literaturübersicht

Übergangsmetallkomplexe mit dem Porphyrin-System als vierzähliger Chelat-Ligand finden großes Interesse als einfache Modellsubstanzen für biologisch wichtige Systeme¹⁵⁹⁻¹⁶¹) wie Chlorophyll¹⁶²), Hämoglobin¹⁶³), Cytochrom¹⁶⁴) und Vitamin B₁₂¹⁶⁵⁻¹⁷⁰). Veränderungen oder Modifikationen des Porphyrin-Stoffwechsels werden mit Krebs, Arzneimittel-Metabolismus und spezifischen Krankheitssyndromen in Verbindung gebracht¹⁷¹). Die Anwendung von Metalloporphyrinen als neue Halbleiter, Superleiter, Katalysatoren, Tumorerkennungs- und Antitumormittel wird diskutiert¹⁷¹⁻¹⁷⁴).

Besonders die Stabilität auch gegenüber starken Säuren und Basen läßt Porphyrin-Komplexe bei metallorganischen Synthesen und bei katalytischen Prozessen als wertvoll erscheinen. Mit Ausnahme der Lanthaniden und Actiniden ist fast jedes Metall des Periodensystems mit Porphyrinen komplexiert worden^{172,175}). Die vielseitige Chemie und die katalytische Wirksamkeit der Komplexe wurden in Übersichtsartikeln zusammengefaßt¹⁷⁶). Untersuchungen von Lewis-sauren Metalloporphyrinen führte vor allem Reed durch. Die Darstellung der Komplexe Fe(TPP)X (X = BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, CF₃SO₃⁻) gelingt durch Halogenid-Abstraktion von Fe(TPP)Cl mit den entsprechenden Silbersalzen¹⁷⁷⁻¹⁸⁰). Die Verbindung Fe(TPP)(B₁₁CH₁₂)¹⁵⁶) enthält ein

extrem schwach gebundenes Carboran-Anion (vgl. Kap. 6).

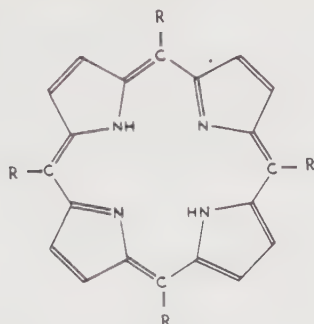


Abb. 5: Porphyrine (R = Ph Tetraphenylporphyrin, TPP;

R = Ph-CH₃ Tetra(p-tolyl)porphyrin, TTP)

Durch Oxidation von Co(II)(TPP) mit HBF₄ oder HClO₄ in Gegenwart von Wasser wurde der Diaqua-Komplex [Co(TPP)(OH₂)₂]⁺ X⁻ (X = BF₄⁻, ClO₄⁻) erhalten¹⁸¹⁾.

7.2. Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von [Co(TPP)]⁺ BF₄⁻ (27)

Bei der Reaktion von Co(TPP)CH₃ mit HBF₄-Etherat in Dichlormethan entsteht unter Methan-Abspaltung der Lewis-saure Komplex 27:



27

Andere Methoden zur Darstellung von 27, wie die Halogenid-Abstraktion an Co(TPP)Cl mit AgBF₄ und die Umsetzung von

$\text{Co}(\text{TPP})\text{Cl}$ mit HBF_4 -Etherat (Eliminierung von HCl), erwiesen sich als ungeeignet; die Reaktionen laufen auch bei längeren Reaktionszeiten nur unvollständig ab und eine Auftrennung der Produktgemische ist nur durch chromatographische Verfahren möglich.

Die Ausgangsverbindung $\text{Co}(\text{TPP})\text{CH}_3$ wird am besten durch Reduktion von $\text{Co}(\text{II})(\text{TPP})$ mit NaBH_4 zu $\text{Na}[\text{Co}(\text{TPP})]$ und anschließender Oxidation mit Methyljodid gewonnen¹⁸²⁾ Meso-Tetraphenylporphyrin entsteht in der Rothemund-Reaktion¹⁸³⁾ und kann mit Cobaltacetat leicht zu $\text{Co}(\text{II})(\text{TPP})$ komplexiert werden¹⁸⁴⁾.

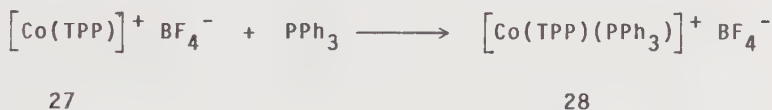
In **27** ist das BF_4 -Ion nicht koordiniert*; das IR-Spektrum zeigt - neben den typischen Banden des Porphyrin-Gerüsts - die $\nu(\text{BF})$ -Absorptionen von freiem BF_4^- bei 1050 cm^{-1} (in Nujol). Die Protonen des Tetraphenylporphyrin-Rings erzeugen im ^1H -NMR-Spektrum von **27** drei Multipletts mit den chemischen Verschiebungen von 8.89 ppm für die Protonen der Pyrrol-Einheiten, 8.41 ppm für die ortho-ständigen und 7.78 ppm für die meta- und para-ständigen Protonen der Phenylgruppen (in CD_2Cl_2 , interner Standard).

* In Porphinatoeisen(III)-Komplexen konnte jedoch eine Bindung der schwach koordinierenden Anionen ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- an das Metallatom nachgewiesen werden¹⁷⁷⁻¹⁸⁰⁾.

7.3. Reaktionen von 27

7.3.1. Mit Triphenylphosphan

27 reagiert mit Triphenylphosphan zum kationischen Komplex 28:



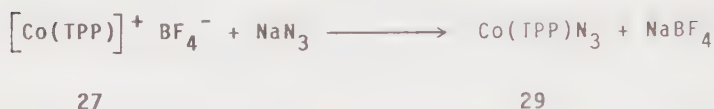
Im IR-Spektrum von 28 erscheint die breite Bande von freiem BF_4^- bei 1048 cm^{-1} (in Nujol). Das ^1H -rauschentkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 22.25 ppm (in $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$, externer Standard). Durch die Überlagerung der im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Multipletts (8.9-7.5 ppm, in CD_2Cl_2) kann keine eindeutige Zuordnung der Resonanzen gemacht werden.

7.3.2. Mit Natriumazid

Zahlreiche Azidometall-Porphyrine sind durch die Umsetzung der entsprechenden Chloro- oder Acetatometall-Komplexe mit Natriumazid dargestellt und charakterisiert worden, z.B. Cr(TTP)N_3 ^{185-187,191}), Mn(TTP)N_3 ^{187,191}), Mn(TPP)N_3 ^{188,189,191}), Mn(OEP)N_3 ¹⁹¹), Fe(TPP)N_3 ^{187,191}) und Fe(OEP)N_3 ¹⁹⁰). Der Komplex $\text{Co(TPP)(OH}_2\text{)N}_3$ ist eben-

falls bekannt¹⁸¹⁾.

Bei der Reaktion von **27** mit Natriumazid in Dichlormethan entsteht der wasserfreie Azidokomplex **29**:



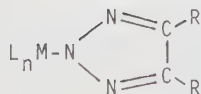
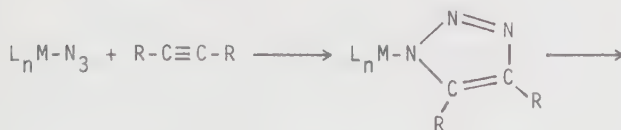
Im IR-Spektrum von **29** erzeugt die antisymmetrische N_3 -Valenzschwingung eine sehr starke Bande bei 2000 cm^{-1} , die symmetrische Schwingung eine schwache Bande bei 1265 cm^{-1} (in Nujol). Die Absorption von BF_4^- wird nicht mehr beobachtet. Der Azidokomplex **29** ist nicht explosibel, was wir auf einen "Verdünnungseffekt" durch den großvolumigen Tetraphenylporphyrin-Liganden zurückführen. Diese Beobachtung wurde auch bei anderen komplexen Metallaziden und bei Fulminat-Komplexen gemacht¹⁹²⁻¹⁹⁴⁾.

7.3.3. 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen am Azid-Liganden von 29

7.3.3.1. Einführung und Literaturübersicht

An den koordinierten Azid-Liganden von Übergangsmetallkomplexen lassen sich Mehrfachbindungssysteme unter Bildung von Heterocyclen-Komplexen addieren^{192,193,195-203}). Diese 1,3-dipolaren Cycloadditionen nach Huisgen^{204,205}) verlaufen mit Azido-Metall-Komplexen häufig unter Überraschend milden Bedingungen. Die Reaktivität der eingesetzten Dipolarophile hängt vom induktiven elektronischen Effekt ihrer Substituenten ab. Im Allgemeinen gilt, daß elektronenarme Dipolarophile rasch mit elektronenreichen Dipolen reagieren und umgekehrt.

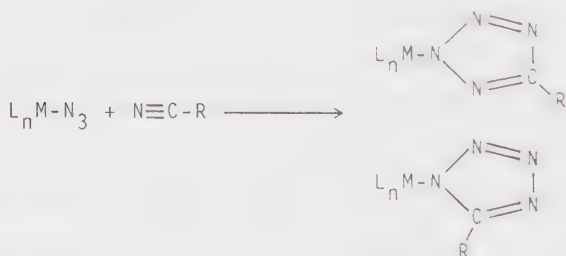
Die Reaktion von Azido-Metall-Komplexen mit elektronenarmen Alkinen führt primär zur Bildung von N(1)-gebundenen Triazolato-Komplexen^{206,207}):



(R = z.B. $-CO_2CH_3$)

Eine Umlagerung in das thermodynamisch stabilere N(2)-gebundene Isomere konnte anhand der ^1H -NMR-Spektren bei den Umsetzungen von Trimethylsilylazid mit Alkinen²⁰⁸⁾ und von Azido-Cobalt-Komplexen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester^{203b,206,207,209)} beobachtet werden. Durch Kristallstrukturanalyse wurde dies auch bei der Verbindung $\text{Co}(\text{PPh}_3)(\text{DH})_2(\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2)$ (DH = Dimethylglyoxim) bestätigt²¹⁰⁾.

Mit organischen Nitrilen reagieren Azido-Komplexe zu N-koordinierten Tetrazolato-Komplexen^{206,207)}:



Das Auftreten beider Bindungsisomeren (N(1)- und N(2)-Koordination) wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen^{192, 193,195,196,211)}.

Mit Isocyaniden entstehen aus Azido-Komplexen C(5)- gebundene Tetrazolato-Komplexe^{192,193,195,196)}:

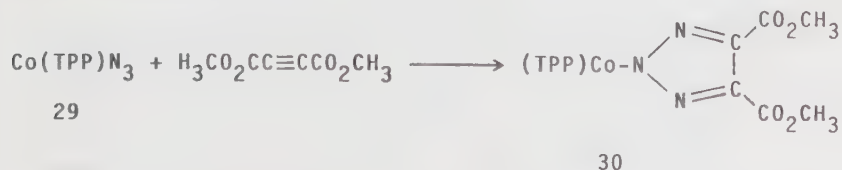


Aus den Heterocyclen-Komplexen lassen sich mit Säuren oder Säurechloriden in einigen Fällen die neutralen Heterocyclen freisetzen^{192-203,216,217}). Zur Darstellung von Heterocyclen nach dieser Methode wurden meist polymere, schwerlösliche Azido-Komplexe eingesetzt, die eine Trennung Komplex/Heterocyclus erleichtern^{206,207,212}). Bisher wurden dazu Schiffbase-Cobalt(III)-Komplexe, sowie phosphorhaltige Pd(II)-, Pt(II)-, Rh(I)- und Ir(I)-Verbindungen verwendet, die zum Teil auf polymere Träger (z.B. Polystyrol) fixiert wurden^{207,213}).

In neuerer Zeit sind auch Azido-Nickel(II)-Komplexe mit Dipolarophilen umgesetzt worden^{214,215}). Die Kinetik der 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Acetylendicarbonsäuredimethylester an Azido-Cobalt-Komplexen wurde IR-spektroskopisch untersucht²¹⁸).

7.3.3.2. Reaktion von 29 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Der Azido-Porphyrin-Komplex **29** reagiert bei Raumtemperatur mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum Triazolato-Komplex **30** *:



* Die Reaktion wurde zusammen mit Herrn Dr. J. Geisenberger durchgeführt.

Die Bindung des Triazols an das Metall erfolgt in **30** über das N(2)-Atom, was aus dem ^1H -NMR-Spektrum ersichtlich ist. Es wird für beide Methylgruppen nur ein Signal bei 3.85 ppm beobachtet (in CD_2Cl_2 , interner Standard). Für den N(1)-gebundenen Komplex werden - analog zur Vergleichsverbindung 1-Tosyl-4,5-dimethoxycarbonyl-1.2.3-triazol²⁰⁹⁾ - zwei Resonanzen erwartet (unterschiedliche chemische Umgebung der Methylgruppen)^{203b)}. Dies bedeutet, daß eine Umlagerung des N(1)-Isomeren in das N(2)-Isomere erfolgt ist (siehe Einführung 7.3.3.1.).

Die Protonen des Tetraphenylporphyrin-Liganden erzeugen ein Multiplett bei 7.7 ppm.

Im IR-Spektrum von **30** erscheint die intensive $\nu_a(\text{N}_3)$ -Absorption nicht mehr; die charakteristischen Banden des Triazolrings liegen bei 1726 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$ Estergruppe), 1260 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$ Estergruppe) und zwischen $1120\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).

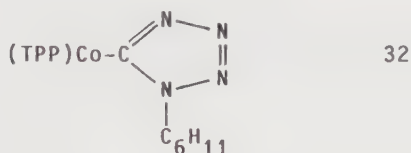
Die Abspaltung des Triazols **31** aus **30** gelingt mit verdünnter Salzsäure in Ethanol:



Der schwerlösliche Chloro-Komplex kann von der Reaktionslösung leicht abgetrennt werden; **31** wurde durch Sublimation gewonnen und IR-spektroskopisch nachgewiesen.

7.3.3.3. Reaktion von **29** mit Cyclohexylisocyanid

Bei der Umsetzung von **29** mit Cyclohexylisocyanid wurde der Tetrazolato-Komplex **32** mit Co-C-Bindung gefaßt:



Das IR-Spektrum von **32** zeigt neben den typischen Banden des Tetraphenylporphyrin-Liganden nur die CH-Valenz- bzw. Deformationsschwingungen der aliphatischen Cyclohexylgruppe (2930s, 2854s, 1461m, 1449m cm^{-1} ; in Nujol/Hostaflon).

Im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei Multipletts beobachtet, die bei 7.8 ppm (TPP-Ligand) und bei 1.36 ppm (Cyclohexylgruppe) liegen (in CD_2Cl_2 , interner Standard).

Der Mechanismus der Reaktion von Azido-Metall-Komplexen mit Isocyaniden wurde früher diskutiert¹⁹⁵). Der eigentlichen Cycloaddition kann danach eine Substitution des Azid-Liganden durch das Isocyanid vorgeschaltet sein:



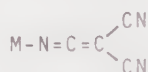
7.3.4. Reaktion von 27 mit Kaliumtricyanmethanid

7.3.4.1. Einführung und Literaturübersicht

Die Chemie des Tricyanmethanid-Ions wurde zusammenfassend von Golub und Köhler beschrieben²¹⁹⁾. In Übergangsmetallkomplexen gibt es für $C(CN)_3^-$ folgende Koordinationsmöglichkeiten:



A



B

Ein Auftreten des Liganden in der Methanid-Form (**A**) wird in den Verbindungen $\text{trans-Pt(PPh}_3)_2(\text{H})(C(CN)_3)$ und $\text{cis-Pt(PPh}_3)_2-(\text{Cl})(C(CN)_3)$ diskutiert²²⁰⁾. Bei der Mehrzahl der Tricyanmethanid-Komplexe wird dagegen die Koordination über ein Nitrilstickstoff-Atom (**B**) gefunden; der Ligand wird dann als Dicyanketeniminat formuliert. Beispiele dazu sind die Verbindungen $L_2(OC)Ir(NCC(CN)_2)$ ($L = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$)²²¹⁾, $L_2(X)-M(NCC(CN)_2)$ ($L = \text{PR}_3, \text{AsPh}_3$; $M = \text{Pd, Pt}$; $X = \text{Cl, Br}$)²²⁰⁾, $\text{trans-(PPh}_3)_2(OC)M(NCC(CN)_2)$ ($M = \text{Rh, Ir}$)²²⁰⁾, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)-(OC)_2\text{Fe(NCC(CN)}_2)$ ²²²⁾ und $K[(OC)_5M(NCC(CN)_2)]$ ²²²⁾.

Daneben wird bei Übergangsmetallsalzen und bei einigen Nickel-Komplexen Brückenbildung des Tricyanmethanid-Ions beobachtet^{219,223)}.

Durch die Reaktion von $[(OC)_5\text{Re(OH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ mit Kalium-

tricyanmethanid wurde in unserem Arbeitskreis die Verbindung $(OC)_5Re(NCC(CN)_2)$ erhalten^{62,224}). Die Kristallstrukturanalyse beweist die Bindung über ein Stickstoffatom (**B**). In dem Porphyrin-Komplex $Fe(TPP)(NCC(CN)_2)$ liegt der Ligand ebenfalls in der Dicyanketeniminat-Form vor²²⁵). Die Verbindungen $[M(C(CN)_3)_4]^{2-}$ ($M = Pd, Pt$) wurden von Köhler erhalten und auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht²²⁶).

7.3.4.2. Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von $Co(TPP)(NCC(CN)_2)$ (**33**)

Die Reaktion von **27** mit Kaliumtricyanmethanid in Dichlormethan liefert **34**, das wir wie $Fe(TPP)(NCC(CN)_2)$ ²²⁵) als Dicyanketeniminato-Komplex formulieren:



27

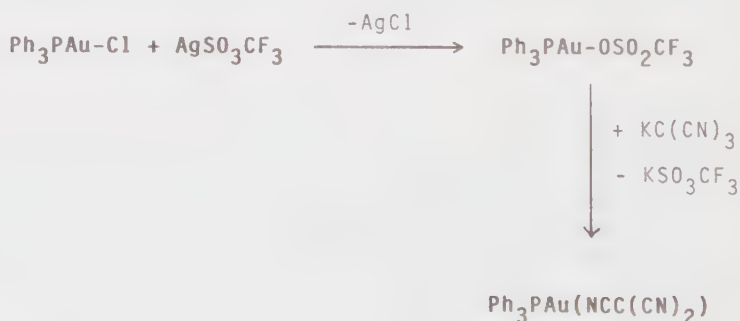
33

33 wurde analytisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen. Im IR-Spektrum erscheinen die $\nu(CN)$ -Absorptionen bei 2140 und 2165 cm^{-1} (in Nujol); die Bande des freien BF_4^- tritt nicht mehr auf.

8. Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von
 $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ (34)

Der Isolobalanalogie¹⁷⁾ folgend besitzen die Lewis-sauren Systeme $(\text{OC})_5\text{Re}^+$ und Ph_3PAu^+ ein ähnliches komplex-chemisches Verhalten. Das Auftreten beider Metall-Fragmente in zahlreichen analog gebauten Komplexen (die in Kap. 1 beschriebene Verbindung $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5$ (3) ist dazu ein weiteres Beispiel) verdeutlicht die Verwandtschaft. In diesem Zusammenhang stellt sich die Untersuchung der Koordinationsform des Tricyanmethanid-Ions an Ph_3PAu^+ als interessant dar.

Der bisher unbekannte Komplex $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ (34) konnte durch die Reaktion der "in situ" erzeugten Lewis-Säure $\text{Ph}_3\text{PAu}-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ mit Kaliumtricyanmethanid dargestellt werden:



Die $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CC})$ -Absorptionen in den IR-Spektren von **34** und von $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ weisen sowohl in der Lage, als auch in der Form und den Intensitäten der Banden eine große Übereinstimmung auf; die Daten sind in Tab. 16 gegenübergestellt.

Die durch Kristallstrukturanalyse bewiesene Koordination von $\text{C}(\text{CN})_3^-$ in $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ als Dicyanketeniminat^{62,224}) kann daher auch für **34** angenommen werden.

Im ^1H -rauschentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **34** wird ein Singulett bei 28.82 ppm beobachtet (in Aceton, externer (Standard)).

Tab. 16: IR-Daten von **34** und von $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CC})$
$\text{KC}(\text{CN})_3$ ²²⁷⁾	2170m ^a	1238m ^a
34	2241m 2186m	1268m 1226w ^a
	2168m ^a	
	2236m 2177s ^b	
$(\text{OC})_5\text{Re}(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ ^{62,224)}	2250m 2195m	1260m 1230w ^a
	2180m ^a	
	2240m 2179s ^c	

^a In Nujol ^b In CH_2Cl_2 ^c In CH_3NO_2

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Argon (Spezial-Argon, Fa. Linde) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden²²⁸⁾ absolutiert und mit Schutzgas gesättigt. Das verwendete Argon wurde zur Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren nach Druckreduzierung auf 300 Torr durch eine Säule mit Chrom(III)-oxid auf Silicagel²²⁹⁾ und durch zwei in Serie geschaltete Säulen mit 4Å Molekularsieb (Fa. Merck) geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Schutzgases betrug etwa 1-1.5 l/min. Zur Trennung von Niederschlag und Lösungsmittel wurde eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ) mit Kunststoffeinsätzen für Schlenkrohre verwendet. Die überstehende Flüssigkeit wurde nach dem Zentrifugieren durch einen Ausgießer dekantiert, abpipettiert oder über einen Teflonschlauch unter Anlegen eines geringen Druckgefälles in ein zweites Schlenkrohr überführt.

Das Trocknen der Substanzen erfolgte im Ölpumpenvakuum oder an einer Quecksilberdiffusionspumpe (10^{-2} bis 10^{-3} Torr).

Die Ausbeuteangaben sind bezogen auf das Übergangsmetall, bei mehreren metallhaltigen Edukten auf die im molaren Unterschuß eingesetzte Verbindung.

2. Physikalische Messungen und Analytik

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer Modell 325, Nicolet Modell 5 ZDX, für schnelle Routinemessungen: Perkin-Elmer Modell 1310 und 297.

NMR-Spektroskopie: Varian FT 80, Jeol FX 90 Q.

Raman-Spektroskopie: Dilor Modell Z 24, Ar-Laser (514,5 nm), Spectrophysics Modell 2025/03.

Atomabsorptionsspektroskopie: Perkin-Elmer Modell 1100 B, Wellenlänge 357,6 nm, Standard Bedingungen.

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparat Mel-Temp, Laboratory Devices.

Die angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert.

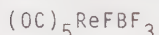
Die C, H, N, S-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

3. Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Ausgangsverbindungen sind jeweils am Anfang der einzelnen Kapitel aufgeführt.

$(OC)_5ReBF_3$ (**1**) wurde nach einem in unserem Arbeitskreis ausgearbeiteten Verfahren ^{15,16,62} dargestellt und für jede Umsetzung frisch bereitete. Re_2CO_{10} wurde von der Fa. Ventron, Tetrafluoroborsäureetherat von der Fa. Merck bezogen. $(OC)_5ReCH_3$ wurde nach Literaturvorschriften hergestellt ^{62,230}.

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium (**1**):



170 mg (0.50 mmol) $(OC)_5ReCH_3$ werden in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 68 μ l (0.50 mmol) HBF_4 -Etherat (54%ige Lösung in Diethylether) versetzt, wobei eine heftige Gasentwicklung (CH_4) einsetzt. Die entstandene Suspension wird noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird anschließend abzentrifugiert, zweimal mit je 2 ml CH_2Cl_2 gewaschen und bei 40°C 2 h im Hochvakuum getrocknet.

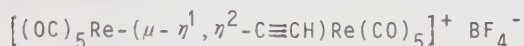
Ausbeute: ca. 95%.

4. Darstellung der Verbindungen 2 - 34

4.1. Darstellung der Verbindungen 2 - 5 aus Kapitel 1

$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ und FSO_3H wurden von der Fa. Fluka bezogen. Für die Überlassung der Verbindung $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnMe}_3$ danken wir Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth.

$\mu-(\eta^1, \eta^2\text{-Ethynyl})\text{-bis}(\text{pentacarbonylrhenium})\text{-tetrafluoroborat (2):}$



a) 370 mg (0.90 mmol) **1** werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und bei 0°C 0.43 ml (3.04 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ zugegeben. Bei dieser Temperatur wird 15 min, nach Entfernen des Kühlbades noch 26 h gerührt. Der helle Niederschlag wird abgetrennt, viermal mit je 4 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

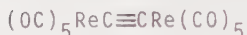
Ausbeute: 250 mg (73%).

b) 235 mg (0.57 mmol) **1** werden in 4 ml CH_2Cl_2 suspendiert und bei Raumtemperatur 100 mg (0.28 mmol) $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnMe}_3$ zugegeben. Nach 2 h Rühren wird der Niederschlag abgetrennt, viermal mit je 3 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 mg (30%).

2 wurde IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

μ -Ethindiyl-bis(pentacarbonylrhenium) (3):



Eine Suspension von 250 mg (0.33 mmol) **2** in 10 ml THF wird bei -10°C mit 50 mg NaOC_2H_5 versetzt. Nach 30 min Rühren bei -10°C wird die nun klare Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand neunmal mit je 5 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Erneutes Abziehen des Lösungsmittels liefert ein blaßgelbes Produkt, das zweimal mit je 4 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 195 mg (88%).

Schmp. ab ca. 125°C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ (764.3) Ber. C 21.30

Gef. C 21.29

3 ist in THF, Et_2O , CH_2Cl_2 und Aceton gut löslich, in n-Pentan schwerlöslich.

Reaktion von **3** mit HBF_4 -Etherat, HCl und FSO_3H :

54 mg (0.06 mmol) **3** werden in 4 ml CH_2Cl_2 gelöst und 11 μl (0.06 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugegeben. Bei Raumtemperatur wird 15 min gerührt. Der hellgraue Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit je 2 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute an **2**: 57 mg (93%).

Der Nachweis von **2** erfolgte IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch.

Analog wurde **3** mit konz. HCl und FSO_3H in CH_2Cl_2 umgesetzt, wobei quantitativ $(\text{OC})_5\text{ReCl}$ (**4a**) bzw. $(\text{OC})_5\text{Re-OSO}_2\text{F}$ (**4b**) entstehen. Die Produkte **4a,b** wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

Reaktion von **3** mit $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ (**1**):

80 mg (0.19 mmol) **1** werden in 4 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 138 mg (0.20 mmol) **3** versetzt. Die Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der hellgelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, dreimal mit je 3 ml CH_2Cl_2 gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute für **5**: 90 mg (43%).

Schmp. ab ca. 130°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{BF}_4\text{O}_{15}\text{Re}_3$	(1089.6)	Ber. C 18.74
		Gef. C 18.55

4.2. Darstellung der Verbindungen **6** - **12** aus Kapitel 2

Tetrahydrothiophen und 1,3-Dithian wurden von der Fa. Fluka, 1,4-Dithian von der Fa. Aldrich und 1,3,5-Trithian von der Fa. Merck bezogen. 1,3,5-Trithian wurde vor der Umsetzung aus Aceton/ CH_2Cl_2 umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von **6-12**:

1 wird in ca. 4 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit den in Tab. 17 angegebenen Mengen an Heterocyclus versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt, viermal mit je 3 ml CH_2Cl_2 gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Die Ausbeuten von **6-12** sind in Tab. 17 aufgeführt.

Tab. 17

Verb.	mg 1 (mmol)	mg Heterocyclus (mmol)	mg Ausbeute
6	264 (0.64)	84 (0.70)	295 (87%)
7	264 (0.64)	84 (0.70)	295 (87%)
8	281 (0.68)	41 (0.34)	274 (85%)
9	172 (0.42)	100 (0.83)	178 (80%)
10	165 (0.40)	24 (0.20)	164 (87%)
11	145 (0.35)	50 (0.36)	165 (85%)
12	244 (0.60)	42 (0.30)	236 (83%)

Die analytischen Daten von **6-12** sind in Tab. 18 angegeben.

Tab. 18: Analytische Daten von 6 - 12

Komplex	Summenformel (Molmasse)	Analyse in %			
			C	H	S
6	$C_9H_8BF_4O_5ReS$ (501.2)	Ber.	21.57	1.61	6.40
		Gef.	21.57	1.73	6.91
7	$C_9H_8BF_4O_5ReS_2$ (533.3)	Ber.	20.27	1.51	12.02
		Gef.	20.52	1.78	12.27
8	$C_{14}H_8B_2F_8O_{10}Re_2S_2$ (946.3)	Ber.	17.77	0.85	6.78
		Gef.	17.95	1.15	7.58
9	$C_9H_8BF_4O_5ReS_2$ (533.3)	Ber.	20.27	1.51	12.02
		Gef.	20.37	1.83	12.69
10	$C_{14}H_8B_2F_8O_{10}Re_2S_2$ (946.3)	Ber.	17.77	0.85	6.78
		Gef.	17.55	1.18	6.83
11	$C_8H_6BF_4O_5ReS_3$ (551.3)	Ber.	17.43	1.10	17.45
		Gef.	17.45	1.29	17.98
12	$C_{13}H_6B_2F_8O_{10}Re_2S_3$ (964.4)	Ber.	16.19	0.63	9.97
		Gef.	16.01	0.87	10.20

4.3. Darstellung der Verbindungen 13 - 15 aus Kapitel 3

Me_3SiOMe , Me_3SiOEt und Azobenzol wurden von der Fa. Fluka bezogen und ohne weiterer Reinigung eingesetzt.

Pentacarbonyl(trifluoromethoxoborato)rhenium (13a):



331 mg (0.80 mmol) **1** werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und nach Zugabe von 0.60 ml (4.40 mmol) Me_3SiOMe 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wird bis zur Ausfällung eines farblosen Niederschlags eingeeengt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, viermal mit je 4 ml n-Pentan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 307 mg (90%).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{BF}_3\text{O}_6\text{Re}$	(425.1)	Ber. C	16.96	H	0.71
		Gef. C	16.79	H	1.00

Reaktion von 13a mit H_2O und D_2O :

Eine Lösung von 205 mg (0.48 mmol) **13a** wird in 1 ml H_2O bzw. D_2O 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 40°C im Vakuum abgezogen und der verbliebene Rückstand 36 h über Sicapent im Vakuum getrocknet. **13b** und **c** wurden IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Reaktion von $(OC)_5ReBF_3$ (**1**) mit Me_3SiOEt (**13d**):

Zu einer Suspension von 121 mg (0.29 mmol) **1** in 4 ml CH_2Cl_2 werden 50 μ l (0.32 mmol) Me_3SiOEt gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird zweimal mit je 3 ml n-Pentan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute an **13d**: 105 mg (87%).

$C_7H_5BF_3O_6Re$	(439.1)	Ber. C 19.15	H 1.15
		Gef. C 18.23	H 1.16

Im IR-Spektrum einer frisch bereiteten Probe von **13d** wird noch das Hydrolyseprodukt $(OC)_5ReO(H)BF_3$ (**13b**) gefunden.

Reaktion von **1** mit Azobenzol (**14**):

Eine Suspension von 135 mg (0.33 mmol) **1** in 10 ml n-Butylether wird mit 60 mg (0.33 mmol) Azobenzol versetzt. Die Suspension wird in einem Schlenkrohr, das mit einer Rückflußkühlung versehen ist, 5 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung im Hochvakuum zur Trockene eingeengt und der Rückstand zweimal mit je 4 ml Cyclohexan extrahiert. Erneutes Abziehen des Lösungsmittels liefert einen rot-braunen Festkörper, der als Hauptprodukt **14** enthält.

14 wurde IR-spektroskopisch identifiziert.

Dichromato-bis(pentacarbonylrhenium) (15):



125 mg (0.30 mmol) **1** werden in 4 ml H_2O gelöst, kurz gerührt und filtriert. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 45 mg (0.15 mmol) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 2 ml H_2O versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird abzentrifugiert, viermal mit je 4 ml H_2O gewaschen und im Ölpumpenvakuum über Sicapent getrocknet.

Ausbeute: 50 mg (38%).

Schmp. ab ca. 110°C (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{17}\text{Re}_2$ (868.5)

Ber. C 13.83

Gef. C 13.46

Der Chromgehalt wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt:

Ber. Cr 11.97

Gef. Cr 13.51

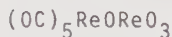
15 ist in Aceton und CH_2Cl_2 gut löslich, in H_2O und Pentan schwerlöslich.

4.4. Darstellung der Verbindungen 16 - 24 aus Kapitel 4

AgReO_4 wurde aus NaReO_4 und AgNO_3 in Wasser hergestellt und 6 h bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})-(\text{Cl})(\text{H})$ wurde von der Fa. Atlanta bezogen. Die übrigen Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Literatur-

methoden dargestellt: $(OC)_5ReBr^{231}$, $Rh(PPh_3)_2(CO)(Cl)^{232}$, $Ir(PPh_3)_2(CO)(Cl)^{233}$, $Pt(PPh_3)_2(H)(Cl)^{234}$, $(\eta^5-C_5H_5)Ru-(PPh_3)_2(Cl)^{235}$, $Ir(PPh_3)_2(CO)(H)(Cl)(FBF_3)^{11}$.

Pentacarbonyl(perrhenato)rhenium (16):

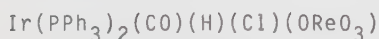


a) 160 mg (0.40 mmol) $(OC)_5ReBr$ werden in 8 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 141 mg (0.40 mmol) $AgReO_4$ versetzt. Die Suspension wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren wird das Produkt aus dem Filtrat durch Fällern mit 15 ml n-Pentan isoliert. **16** wird dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

b) Eine Suspension von 65 mg (0.16 mmol) **1** in 4 ml CH_2Cl_2 wird mit 43 mg (0.16 mmol) $NaReO_4$ versetzt und 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Der $NaBF_4$ -Niederschlag wird abgetrennt. **16** wird durch Zugabe von 8 ml n-Pentan ausgefällt, dreimal mit je 4 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

17-21 wurden bei unterschiedlichen Reaktionszeiten analog zu Vorschrift a) erhalten (Tab. 19). Ausbeuten 60-70%.

Carbonyl(chloro){hydrido}(perrhenato)bis(triphenylphosphan)-iridium (22):



Zu einer Lösung von 247 mg (0.28 mmol) $Ir(PPh_3)_2(CO)(H)-$

-(Cl)(FBF₃) in 10 ml CH₂Cl₂ werden 77 mg (0.28 mmol) Na-ReO₄ gegeben. Die Suspension wird 18 h gerührt. Der Niederschlag wird abgetrennt und das Produkt mit 30 ml n-Pentan ausgefällt. **22** wird dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 211 mg (73%).

Pentacarbonyl(triphenylphosphan)rhenium-perrhenat (**23**):



90 mg (0.16 mmol) **16** werden in 8 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 160 mg (0.62 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Die klare Lösung wird 24 h gerührt. Anschließend wird **23** durch Zugabe von 15 ml n-Pentan gefällt. **23** wird dreimal mit je 4 ml n-Pentan gewaschen und 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 130 mg (99%).

Acetonitril(carbonyl)(chloro)(hydrido)bis(triphenylphosphan)iridium-perrhenat (**24**):



Zu einer Lösung von 55 mg (0.05 mmol) **22** in 4 ml CH₂Cl₂ werden 0.1 ml Acetonitril gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird **24** mit 10 ml n-Pentan ausgefällt. Der Niederschlag wird dreimal mit je 3 ml n-Pentan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet.

24 wurde IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Die analytischen Daten von **16-23** sind in Tab. 19 aufgeführt.

Tab. 19: Reaktionszeiten und analytische Daten von
16-23

Komplex	Summenformel (Molmasse)	Reaktionszeiten (h)	Analyse in %	
			C	H
16	$C_5O_9Re_2$ (576.5)	a) 24	Ber. 10.42	-
			Gef. 10.94	-
			Gef. 10.86	-
17	$C_{37}H_{30}O_5P_2ReRh$ (905.7)	b) 21	Ber. 49.07	3.34
			Gef. 50.51	3.52
			Ber. 44.66	3.04
18	$C_{37}H_{30}IrO_5P_2Re$ (995.0)	5	Gef. 44.42	3.30
			Ber. 44.54	3.22
			Gef. 44.28	3.41
19	$C_{36}H_{31}O_4P_2PtRe$ (970.9)	24	Ber. 52.34	3.75
			Gef. 52.68	3.86
			Ber. 52.58	3.69
20	$C_{41}H_{35}O_4P_2ReRu$ (940.9)	20	Gef. 52.19	3.67
21	$C_{55}H_{46}O_5OsP_3Re$ (1256.3)	24		

Fortsetzung S. 88

Fortsetzung Tab. 19

Komplex	Summenformel (Molmasse)	Reaktionszeiten (h)	Analyse in %	
			C	H
22	$C_{37}H_{31}ClIrO_5P_2Re$ (1031.5)	18	Ber. 43.08 Gef. 41.81	3.03 3.23
23	$C_{23}H_{15}O_9PRe$ (838.7)	24	Ber. 32.94 Gef. 32.97	1.80 1.88

4.5. Darstellung der Verbindungen 25 und 26 aus Kapitel 5

Die Ausgangsverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoCH}_3$ ²³⁶) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WC}_2\text{H}_5$ ²³⁷) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(fluorosulfato)molybdän (25) und Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(fluorosulfato)wolfram (26):

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M}(\text{OSO}_2\text{F})$ (M = Mo **25**, W **26**)

Zu einer Lösung von 300 mg (1.15 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoCH}_3$ bzw. 255 mg (0.70 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WC}_2\text{H}_5$ in 10 ml CH_2Cl_2 werden 0.07 ml (1.15 mmol) bzw. 0.04 ml (0.70 mmol) FSO_3H gegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und es tritt Gasentwicklung (Alkan) ein. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert und aus dem Filtrat das Produkt mit 20 ml n-Pentan ausgefällt. Es wird dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeuten: **25** 0.385 mg (97%),

26 0.265 mg (87%).

Analytische Daten:

25	$\text{C}_8\text{H}_5\text{FO}_6\text{MoS}$	(344.1)	Ber.	C 27.92	H 1.47	S 9.32
			Gef.	C 27.04	H 2.02	S 9.76
26	$\text{C}_8\text{H}_5\text{FO}_6\text{SW}$	(432.0)	Ber.	C 22.24	H 1.17	S 7.42
			Gef.	C 22.18	H 1.53	S 7.82

4.6. Darstellung der Verbindungen 27 - 33 aus Kapitel 7

Acetylendicarbonsäuredimethylester wurde von der Fa. Merck, Cyclohexylisocyanid von der Fa. Fluka bezogen. $\text{Co}(\text{TPP})\text{CH}_3$ wurde nach Literaturvorschriften erhalten¹⁸²⁻¹⁸⁴).

(Tetraphenylporphinato)cobalt-tetrafluoroborat (27):



490 mg (0.72 mmol) $\text{Co}(\text{TPP})\text{CH}_3$ werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 98 μl (0.72 mmol) HBF_4 -Etherat versetzt.

Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird durch Zugabe von 50 ml n-Pentan das grau-violette Produkt ausgefällt. Es wird abzentrifugiert, dreimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (20%).

$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{BCoF}_4\text{N}_4$	(758.5)	Ber.	C 69.68	H 3.72	N 7.39
		Gef.	C 62.41	H 3.80	N 7.31

Bei den beschriebenen Porphyrin-Komplexen werden allgemein zu niedrige C-Werte gefunden, was auch Reed bei einigen Fe-Porphyrin-Verbindungen beobachtet hat¹⁷⁹).

Tetraphenylporphinato(triphenylphosphan)cobalt-tetrafluoroborat (28):



Zu einer Lösung von 75 mg (0.10 mmol) **27** in 6 ml CH_2Cl_2 werden 26 mg (0.10 mmol) Triphenylphosphan gegeben. Die

Lösung wird 24 h gerührt. Durch Zutropfen von 15 ml n-Pentan wird ein violetter Niederschlag erhalten. Dieser wird abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 91 mg (67%).

$C_{62}H_{43}BCoF_4N_4P$	(1020.8)	Ber.	C 72.95	H 4.25	N 5.49
		Gef.	C 67.47	H 4.47	N 5.15

Azido(tetraphenylporphinato)cobalt (29):

$Co(TPP)N_3$

60 mg (0.08 mmol) **27** werden mit 52 mg (0.08 mmol) Natriumazid in 10 ml CH_2Cl_2 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der $NaBF_4$ -Niederschlag wird abgetrennt und **29** als braun-violetter Festkörper durch Zugabe von 15 ml n-Pentan zum Filtrat ausgefällt. **29** wird abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (81%).

$C_{44}H_{28}CoN_7$	(713.7)	Ber.	C 74.05	H 3.95	N 13.74
		Gef.	C 71.88	H 3.52	N 12.78

Triazolato(tetraphenylporphinato)cobalt (30):

$Co(TPP)N_3C_2(CO_2CH_3)_2$

166 mg (0.23 mmol) **29** werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 2 ml Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur wird **30** durch Aus-

fällen mit 40 ml n-Pentan erhalten. **30** wird viermal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 124 mg (65%).

30 wurde IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Abspaltung von 4,5-Di(methoxycarbonyl)triazol (**31**) aus **30**:

70 mg (0.08 mmol) **30** werden in 20 ml Ethanol suspendiert und mit 1 ml verd. HCl versetzt. Die Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der rotviolette Niederschlag ($\text{Co}(\text{TPP})\text{Cl}$) wird abzentrifugiert, zweimal mit je 5 ml Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Die Ethanolösungen werden im Vakuum eingeengt und das verbliebene Öl im Hochvakuum sublimiert.

Das abgeschiedene Triazol **31** und der Co-Komplex wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

Tetraphenylporphinato(tetrazolato)cobalt (**32**):



Zu einer Lösung von 118 mg (0.17 mmol) **29** in 10 ml CH_2Cl_2 wird 1 ml Cyclohexylisocyanid gegeben. Die Lösung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 ml n-Pentan versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 83 mg (61%).

$C_{51}H_{39}CoN_8$	(822.9)	Ber.	C 74.44	H 4.78	N 13.62
		Gef.	C 70.31	H 4.92	N 14.11

Dicyanketeniminato(tetraphenylporphinato)cobalt (33):

$Co(TPP)(NCC(CN)_2)$

Eine Lösung von 100 mg (0.13 mmol) **27** und 17 mg (0.13 mmol) $KC(CN)_3$ in 8 ml CH_2Cl_2 wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der KBF_4 -Niederschlag wird abgetrennt und das Filtrat mit 20 ml n-Pentan versetzt. **33** wird abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 73 mg (73%).

$C_{48}H_{28}CoN_7$	(761.7)	Ber.	C 75.69	H 3.71	N 12.87
		Gef.	C 76.53	H 4.40	N 12.81

4.7. Darstellung der Verbindung **34** aus Kapitel 8

Ph_3PAuCl wurde nach einer Literaturvorschrift erhalten²³⁸⁾. $AgSO_3CF_3$ wurde von der Fa. Merck bezogen und noch 8 h bei 40°C im Hochvakuum getrocknet.

Dicyanketeniminato(triphenylphosphan)gold (34):

$Ph_3PAu(NCC(CN)_2)$

Eine Lösung von 100 mg (0.20 mmol) Ph_3PAuCl in 6 ml CH_2Cl_2 wird mit 140 mg (0.54 mmol) $AgSO_3CF_3$ versetzt

und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die violette Suspension (elementares Gold) wird zentrifugiert und die überstehende Lösung abgetrennt. Zu dieser werden 70 mg (0.54 mmol) $\text{KC}(\text{CN})_3$ gegeben; anschließend wird weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die Lösung abgetrennt und im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der verbliebene Rückstand wird dreimal mit je 3 ml n-Pentan gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 99 mg (89%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{AuN}_3\text{P}$	(549.3)	Ber.	C 48.10	H 2.75	N 7.65
		Gef.	C 48.35	H 3.23	N 7.56

34 ist in Aceton und CH_2Cl_2 sehr gut löslich.

Literaturverzeichnis

- 1) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1982, 4. Auflage, Kap. 30 und dort zit. Lit.
- 2a) G. Boxhoorn, D.J. Stufkens, A. Oskam, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980**, 1328.
- b) M.B. Simpson, M. Poliakoff, J.J. Turner, W.B. Maier, J.G. Mc Laughlin, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1983**, 1355.
- 3) D.R. Tyler, D.P. Petrylak, J. Organomet. Chem. **212**, 389 (1981).
- 4) W.A. Schenk, Angew. Chem. **99**, 101 (1987).
- 5) H. van der Heijden, A.G. Orpen, P. Pasman, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1985**, 1576.
- 6a) H.J. Wassermann, G.J. Kubas, R.R. Ryan, J. Am. Chem. Soc. **108**, 2294 (1986).
- b) R.K. Upmacis, G.E. Gadd, M. Poliakoff, M.B. Simpson, J.J. Turner, R. Whyman, A.F. Simpson, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1985**, 27.
- c) S.P. Church, F.W. Grevels, H. Hermann, K. Schaffner, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1985**, 30.
- d) R.L. Sweany, J. Am. Chem. Soc. **107**, 2374 (1985).
- e) R.L. Sweany, Organometallics **5**, 387 (1986).
- f) R.H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonneviot, J. Am. Chem. Soc. **108**, 4032 (1986).
- g) R.H. Crabtree, M. Lavin, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1985**, 1661.

- 7) G. Hartmann, R. Mews, Angew. Chem. **97**, 218 (1985).
- 8) Jahresrückblick 1983 in Nachr. Chem. Techn. Lab. **32**, 100 (1984); **33**, 106 (1985) und dort zit. Lit.
- 9) M.R. Rosenthal, J. Chem. Educ. **50**, 331 (1973).
- 10) W.H. Hersh, J. Am. Chem. Soc. **107**, 4599 (1985).
- 11) B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel, W. Beck, Chem. Ber. **115**, 2271 (1982).
- 12) A.P. Garghau, Z. Dori, J.A. Ibers, Inorg. Chem. **13**, 1657 (1974).
- 13) M. Appel, W. Beck, J. Organomet. Chem. **319**, C1 (1987).
- 14) K. Sünkel, G. Urban, W. Beck, J. Organomet. Chem. **252**, 187 (1983).
- 15) K. Raab, Dissertation Universität München 1984.
- 16) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter, W. Beck, J. Organomet. Chem. **214**, 81 (1981).
- 17) R. Hoffmann, Angew. Chem. **94**, 725 (1982).
- 18) D. Strobe, D.F. Shriver, Inorg. Chem. **13**, 2652 (1974).
- 19) C. Eaborn, N. Farell, J.L. Murphy, A. Pidcock, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976**, 58.
- 20) D.M. Blake, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1974**, 815.
- 21) E.O. Fischer, K. Fichtel, Chem. Ber. **94**, 1200 (1961).
- 22) W. Hieber, T. Kruck, Z. Naturforsch. **B 16**, 709 (1961).
- 23) M. Pankowski, B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **35**, 155 (1972).
- 24) T.G. Richmond, F. Basolo, D.F. Shriver, Organometallics **1**, 1624 (1982).

- 25) H.C. Clark, A. Shaver, J. Coord. Chem. **4**, 243 (1975).
- 26) K. Richter, E.O. Fischer, C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **122**, 187 (1976).
- 27) E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann, D. Neugebauer, Chem. Ber. **115**, 3152 (1982).
- 28) K. Dey, D. Koner, S. Ray, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **12**, 2385 (1982).
- 29) Y. Ishimura, K. Maruya, Y. Nakamura, T. Mizoraki, A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 818 (1983).
- 30) K. Isobe, K. Nanjo, J. Nakamura, S. Kawaguchi, Chem. Lett. **1979**, 1193.
- 31) P. Legzdins, C.R. Nurse, Inorg. Chem. **21**, 3110 (1982).
- 32) F.L. Wimmer, M.R. Snow, Aust. J. Chem. **31**, 267 (1978).
- 33) E. Horn, M.R. Snow, Aust. J. Chem. **33**, 2369 (1980).
- 34) R. Mews, Angew. Chem. **87**, 669 (1978); G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch. **B 37**, 1234 (1982).
- 35) D.L. Reger, C.J. Coleman, P.J. Mc Elligott, J. Organomet. Chem. **171**, 73 (1979).
- 36) B.M. Mattson, W.A.G. Graham, Inorg. Chem. **20**, 3186 (1981).
- 37) E.D. Laganis, R.H. Voegeli, R.T. Swann, R.G. Finke, H. Hopf, V. Boekelheide, Organometallics **1**, 1415 (1982).
- 38) U. Thewalt, W. Lasser, Z. Naturforsch. **B 38**, 1501 (1983).

- 39) G. Doyle, R.S. Tobias, Inorg. Chem. **6**, 1111 (1967).
- 40) M. Appel, Dissertation Universität München 1986.
- 41) M. Appel, K. Schlöter, J. Heidrich, W. Beck, J. Organomet. Chem. **322**, 77 (1987).
- 42) B. Olgemöller, L. Olgemöller, W. Beck, Chem. Ber. **114**, 2971 (1981).
- 43) J. Nitschke, S.P. Schmidt, W.C. Trogler, Inorg. Chem. **24**, 1972 (1985).
- 44) P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. McKinney, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1978**, 1009.
- 45) F.J. Regina, A. Wojcicki, Inorg. Chem. **19**, 3803 (1980).
- 46) W. Beck, K. Schlöter, Z. Naturforsch. **B 33**, 1214 (1978).
- 47) J.R. Sanders, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 743.
- 48) J.K. Hoyano, C.J. May, W.A.G. Graham, Inorg. Chem. **21**, 3095 (1982).
- 49) W.C. Trogler, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6495 (1979).
- 50) K. Sünkel, H. Ernst, W. Beck, Z. Naturforsch. **B 36**, 474 (1981).
- 51) P. Legdins, D.T. Martin, Inorg. Chem. **18**, 1250 (1979).
- 52) J. Merckham, A. Cutler, Inorg. Chem. **24**, 1581 (1985).
- 53) G. Hartmann, R. Mews, Chem Ber. **119**, 374 (1986).
- 54) E.K.G. Schmidt, C.M. Thiel, J. Organomet. Chem. **209**, 373 (1981).
- 55) F.A. Ferguson, T.J. Meyer, Inorg. Chem. **16**, 1025 (1971).
- 56a) K. Schlöter, Dissertation Universität München 1979.
 - b) B. Olgemöller, " 1980.

- 56c) K. Sünkel, Dissertation Universität München 1982.
d) H. Bauer, " 1984.
e) L. Olgemöller, " 1985.
f) G. Urban, " 1984.
- 57) W. Beck, H. Bauer, K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter, K. Sünkel, G. Urban, Inorg. Synth. im Druck.
- 58) H. Bauer, U. Nagel, W. Beck, J. Organomet. Chem. **290**, 219 (1985).
- 59) H. Bauer, W. Beck, J. Organomet. Chem. **308**, 73 (1986).
- 60) W. Hieber, F. Leutert, Z. Anorg. Allg. Chem. **204**, 145 (1932).
- 61) W. Beck, K. Raab, U. Nagel, M. Steimann, Angew. Chem. **94**, 556 (1982).
- 62) W. Sacher, Dissertation Universität München 1986.
- 63a) K. Raab, W. Beck, Chem. Ber. **118**, 3830 (1985).
b) K. Raab, W. Beck, Chem. Ber. **117**, 3169 (1984).
- 64a) K. Raab, U. Nagel, W. Beck, Z. Naturforsch. B **38**, 1466 (1983).
b) K. Raab, U. Nagel, W. Beck, Angew. Chem. **97**, 498 (1985).
- 65) W. Beck, W. Sacher, U. Nagel, Angew. Chem. **98**, 280, (1986).
- 66) M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, Chem. Ber. **120**, 1087 (1987).
- 67) M. Appel, W. Sacher, W. Beck, J. Organomet. Chem. **322**, 352 (1987).
- 68) P. Steil, U. Nagel, W. Beck, J. Organomet. Chem. im Druck.

- 69) P. Steil, Diplomarbeit Universität München 1985.
- 70) P. Steil, persönl. Mitteilung.
- 71) R. Nast, Coord. Chem. Rev. **47**, 89 (1982).
- 72) A. Sebal, B. Wrackmeyer, W. Beck, Z. Naturforsch. **B 38**, 45 (1983).
- 73) A. Furlani, S. Licoccia, M.V. Russo, A. Chiesi Villa, C. Guastini, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 2197.
- 74) P.O. Nubel, T.L. Brown, Organometallics **3**, 29 (1984).
- 75) A.M. Van den Bergen, R.L. Elliott, C.O. Lyons, K.P. Mackinnon, B.O. West, J. Organomet. Chem. **297**, 361 (1985).
- 76) A.T. Hutton, C.R. Langrick, D.M. Mc Ewan, P.G. Pringle, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1985**, 2121.
- 77) M.H. Chisholm, J.A. Heppert, J.C. Huffman, W.E. Streib, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1985**, 1771.
- 78) S.P. Deraniyagala, K.R. Grundy, Organometallics **4**, 424 (1985).
- 79) M.I. Bruce, T.W. Hambley, M.R. Snow, A.G. Swincer, Organometallics **4**, 501 (1985).
- 80) K.R. Birdwhistell, J.L. Templeton, Organometallics **4**, 2062 (1985).
- 81) D.H. Berry, R. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. **107**, 7181 (1985).
- 82) G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, Angew. Chem. **98**, 456 (1986); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **25**, 463 (1986).

- 82) H. Werner, R. Weinand, H. Otto, J. Organomet. Chem. **307**, 49 (1986).
- 83) M.I. Bruce, P.A. Humphrey, M.R. Snow, E.R.T. Tiekink, J. Organomet. Chem. **303**, 417 (1986).
- 84) G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1986**, 372.
- 85a) G.K. Anderson, G.J. Lumetta, Inorg. Chim. Acta **118**, L 9 (1986).
- b) M.L. Valin, D. Moreiras, X. Solans, Acta Crystallogr. Sect. C **42**, 977 (1986).
- 86) W.Y. Yeh, J.R. Shapley, J. Organomet. Chem. **315**, C 29 (1986).
- 87) M. Mackett, J.A. Ibers, P. Jernakoff, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. **108**, 8094 (1986).
- 88) G.A. Carriedo, D. Miguel, V. Riera, X. Solans, M. Font-Altaba, M. Coll, J. Organomet. Chem. **299**, C 43 (1986).
- 89) A. Wong, J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4948 (1982).
- 90) M.I. Bruce, D.A. Harbourne, F. Waugh, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A **1968**, 356.
- 91) N.A. Ustynyuk, V.N. Vinogradova, P.V. Petrovskii, Izv. Akad. Nauk. SSSR **1982**, 682 (Chem. Abstr. **97**, 55962 (1982)).
- 92) O.M. Abu Salah, M.I. Bruce, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1975**, 2311.
- 93) G.A. Carriedo, V. Riera, D. Miguel, A.M. Manotti Lanfredi,

- A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **272**, C 17 (1984);
D. Miguel, V. Riera, *ibid.* **293**, 376 (1985).
- 94a) R. Nast, U. Kirner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **330**, 311
(1964).
- b) R. Nast, P. Schneller, A. Hengefeld, *J. Organomet. Chem.*
214, 273 (1981).
- 95) R.J. Cross, M.F. Davidson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*
1986, 411.
- 96) H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, K. Sonogashira, *J. Chem.*
Soc. Chem. Comm. **1985**, 1220.
- 97) M.I. Bruce, M.R. Snow, E.R.T. Tiekink, M.L. Williams,
J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1986**, 701.
- 98) E.W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 15 (1978).
- 99) M.C. Manning, W.C. Trogler, *Inorg. Chim. Acta* **50**, 247
(1981).
- 100) C.J. Cardin, D.J. Cardin, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*
Dalton Trans. **1977**, 767.
- 101) A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **38 B**, 1156
(1983); *ibid.* **40 B**, 1481 (1985); *J. Organomet. Chem.*
304, 271 (1986); A. Sebald, C. Stader, B. Wrackmeyer,
ibid. **311**, 233 (1986).
- 102) M. Cowie, S.J. Loeb, *Organometallics* **4**, 852 (1985).
- 103) S.P. Mallela, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **24**, 2969 (1985).
- 104) W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, G. Popp, *Chem. Ber.*
98, 2248 (1965).
- 105) F.A. Cotton, F. Zingales, *Inorg. Chem.* **1**, 145 (1962).

- 106) L.S. Kan, E.W. Svastits, J.H. Dawson, K.O. Hodgson,
Inorg. Chem. **25**, 4307 (1986).
- 107) R. Uson, A. Laguna, M.D. Villacampa, Inorg. Chim.
Acta **122**, 81 (1986).
- 108) C.A. Stein, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1635
(1978).
- 109) M.J.H. Russel, C. White, A. Yates, P.M. Maitlis, J.
Chem. Soc. Dalton Trans. **1978**, 849.
- 110) H.C.E. Mc Farlane, W. Mc Farlane, J. Inorg. Nucl. Chem.
27, 1059 (1965).
- 111) F.A. Cotton, J.R. Kolb, B.R. Stults, Inorg. Chim. Acta
15, 239 (1975).
- 112) K. Brodersen, G. Liehr, W. Röhlz, Chem. Ber. **108**, 3243
(1975).
- 113) A. Merbach, J.C. Bünzli, Chimica **25**, 222 (1971).
- 114) F. Chastrette, M. Hassambay, M. Chastrette, Bull. Soc.
Chim. Fr. **1976**, 607.
- 115) H.G. Raubenheimer, S. Lotz, H.W. Viljeon, A.A. Chalmers,
J. Organomet. Chem. **152**, 73 (1978).
- 116a) W.A. Schenk, M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**,
311 (1975).
- b) W.A. Schenk, M. Schmidt, Naturwissensch. **58**, 96 (1971).
- c) W.A. Schenk, M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **96**, 375
(1975).
- 117) E.W. Abel, A.R. Khan, K. Kite, K.G. Orrell, V. Sik,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980**, 1169.

- 118) E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell, G.M. Pring, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1981**, 1944.
- 119) D.J. Cane, W.A.G. Graham, L. Vancea, Can. J. Chem. **56**, 1538 (1978).
- 120) E.W. Abel, G.D. King, K.G. Orrell, G.M. Pring, V. Sik, Polyhedron **2**, 1117 (1983).
- 121) S.A. Khan, J.B. Lambert, O. Hernandez, F.A. Carey, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1468 (1975).
- 122) J. Sandström, Dynamic NMR-Spectroscopie, Academic Press, London 1982.
- 123) A.R. Katritzky, C.W. Rees, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 3 (Part 2B), Pergamon Press, Oxford 1984.
- 124) E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980**, 1582.
- 125) N.N. Sauer, R.J. Angelici, Inorg. Chem. **26**, 2160 (1987).
- 126) E.W. Abel, S.K. Bhargava, K. Kite, K.G. Orrell, V. Sik, B.L. Williams, Polyhedron **1**, 289 (1982).
- 127) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Bor, EW 8, S. 82.
- 128) B.W. Metcalf, J.P. Burkhart, K. Jund, Tetrahedron Lett. **21**, 35 (1980).
- 129a) B.H. Lipshutz, J.J. Pegram, M.C. Morey, Tetrahedron Lett. **22**, 4603 (1981).
- b) A.Y.L. Shu, C. Djerassi, Tetrahedron Lett. **22**, 4627

(1981).

- 130) M.I. Bruce, M.Z. Iqbal, F.G.A. Bruce, J. Chem. Soc. A **1970**, 3204.
- 131) G.R. Newkome, W.E. Puckett, V.K. Gupta, G.E. Kiefer, Chem. Rev. **86**, 451 (1986).
- 132) I. Omae, Chem. Rev. **79**, 287 (1979).
- 133) W.A. Herrmann, persönl. Mitteilung.
- 134) Deo gratias!
- 135) D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold, London 1967, S. 252.
- 136) W.T. Smith, Jr. Maxwell, G.E. Maxwell, J. Am. Chem. Soc. **71**, 578 (1949).
- 137) H.G. Mayfield, Jr. Bull, W.E. Bull, Inorg. Chim. Acta **3**, 676 (1969).
- 138) E. Lenz, R.K. Murmann, Inorg. Chem. **7**, 1880 (1968).
- 139) R. Brady, B.R. Flynn, G.L. Geoffroy, H.B. Gray, J. Peone, Jr. Vaska, L. Vaska, Inorg. Chem. **15**, 1485 (1976).
- 140) W.A. Nugent, R.L. Harlow, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1979**, 1105.
- 141) W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber, M.L. Ziegler, J. Organomet. Chem. **287**, 329 (1985).
- 142) G. Ciani, A. Sironi, T. Beringhelli, G. d'Alfonso, M. Freni, Inorg. Chim. Acta **113**, 61 (1986).
- 143a) G.M. Godziela, L.A. Ridnour, H.M. Goff, Inorg. Chem.

- 24**, 1610 (1985).
- b) J.M. Miranda, M.A. Oliveira, E.E. Castellano, E. Scoralick, L.B. Zinner, G. Vicenti, *Inorg. Chim. Acta* **139**, 131 (1987).
- 144a) D.M. Bruce, J.H. Holloway, D.R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1627.
- b) J.H. Holloway, J.B. Senior, A.C. Szary, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 741.
- 145) G.A. Lawrance, *Chem. Rev.* **86**, 17 (1986).
- 146) A. Davidson, W. Mc Farlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3653.
- 147a) P.L. Watson, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2055 (1979); *ibid.* **102**, 2698 (1980).
- b) K.H. Griessmann, A. Stasunik, W. Angerer, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **303**, C 29 (1986).
- c) M.B. Humphrey, W.M. Lamanna, M. Brookhart, G.R. Husk, *Inorg. Chem.* **22**, 3355 (1983).
- 148a) D.A. Buckingham, P.J. Cresswell, A.M. Sargeson, W.G. Jackson, *Inorg. Chem.* **20**, 1647 (1981).
- b) W.G. Jackson, C.M. Begbie, *Inorg. Chem.* **20**, 1654 (1981).
- 149) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Siber, Teil B 3, S. 151.
- 150) P. Legzdins, D.T. Martin, C.R. Nurse, B. Wassink, *Organometallics* **2**, 1238 (1983).
- 151) B. Olgemöller, W. Beck, *Inorg. Chem.* **22**, 997 (1983) und dort zit. Lit.

- 152) A.R. Byington, W.E. Bull, *Inorg. Chim. Acta* **21**, 239 (1977).
- 153) R.V. Honeychuck, W.H. Hersh, *Inorg. Chem.* **26**, 1826 (1987).
- 154) L. Vaska, J.W. Diluzio, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2784 (1961).
- 155) T. Miyamoto, *J. Organomet. Chem.* **134**, 335 (1977).
- 156) K. Shelly, C.A. Reed, Y Ja Lee, W.R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3117 (1986).
- 157) K. Shelly, D.C. Finster, Y Ja Lee, W.R. Scheidt, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5955 (1985).
- 158) M.D. Noirot, O.P. Anderson, S.H. Strauss, *Inorg. Chem.* **26**, 2216 (1987).
- 159) C.K. Chang, T.G. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5810 (1973); *ibid.* **95**, 8475 (1973); *ibid.* **95**, 8477 (1973).
- 160) D.V. Stynes, H.C. Stynes, B.R. James, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4087 (1974).
- 161) J.P. Collman, R.R. Gagne, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2629 (1974).
- 162) L.P. Vernon, G.R. Suly, *The Chlorophylls: Physical, Chemical and Biological Properties*, Academic Press, New York und London 1966.
- 163) E. Antonini, M. Brunori, *Hemoglobin and Myoglobin in Their Reactions with Ligands*, North-Holland/American Elsevier 1971.
- 164) R. Lemberg, K. Barrett, *Cytochromes*, Academic Press,

London und New York 1973.

- 165) E. L. Smith, Vitamin B₁₂, Wiley, New York 1965.
- 166) D.A. Clarke, R. Rigg, A.W. Johnson, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1966**, 208.
- 167) D.A. Clarke, D.C. Dolphin, A.W. Johnson, H.A. Pinnock, J. Chem. Soc. C **1968**, 881.
- 168) P. Day, H.A.O. Hill, M.G. Price, J. Chem. Soc. A **1968**, 90.
- 169) G.N. Schrauzer, Accounts Chem. Res. **1**, 97 (1968).
- 170) G.N. Schrauzer, J.W. Sibert, R.J. Windgassen, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6681 (1968).
- 171) A. Goldberg, C. Rimington, Diseases of Porphyrin Metabolism, Thomas, Springfield 1962.
- 172) M. Tsutsui, C.P. Hsung, D. Ostfeld, T.S. Srivastava, D.L. Cullen, E.F. Meyer, Jr., J. Am. Chem. Soc. **97**, 3952 (1975).
- 173) J.P. Macquet, T. Theophanides, Can. J. Chem. **51**, 219 (1972).
- 174) E.B. Fleischer, M. Krishnamurthy, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1382 (1972).
- 175) D. Ostfeld, M. Tsutsui, Accounts Chem. Res. **7**, 52 (1974).
- 176a) P.J. Brothers, J.P. Collmann, Accounts Chem. Res. **19**, 209 (1986).
- b) T. Mlodnicka, J. Mol. Cat. **36**, 205 (1986).
- c) B. Mennier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1986**, 578.
- 177) T. Mashiko, M.E. Kastner, K. Spartalian, W.R. Scheidt, C.A. Reed, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6354 (1978).

- 178) C.A. Reed, T. Mashiko, S.P. Bentley, M.E. Kastner, W.R. Scheidt, K. Spartalian, G. Lang, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2948 (1979).
- 179) K. Shelly, T. Bartczak, W.R. Scheidt, C.A. Reed, Inorg. Chem. **24**, 4325 (1985).
- 180) W.R. Reed, Y Ja Lee, K. Hatano, J. Am. Chem. Soc. **106**, 3191 (1984).
- 181) H. Sugimoto, N. Ueda, M. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 3425 (1981).
- 182) M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly, J. Devynck, J. Organomet. Chem. **120**, 439 (1976).
- 183a) P. Rothmund, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2010 (1935).
- b) G.M. Badger, R.L. Laslett, Austr. J. Chem. **17**, 1028 (1964).
- 184) F.A. Walker, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4235 (1970).
- 185) J.T. Groves, T. Takahashi, J. Am. Chem. Soc. **105**, 2074 (1983).
- 186) J.T. Groves, T. Takahashi, W. Butler, Inorg. Chem. **22**, 884 (1983).
- 187) G.N. La Mar, F.A. Walker, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6950 (1973).
- 188) B.C. Schardt, F.J. Hollander, C.L. Hill, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3964 (1982).
- 189) S.L. Kelly, K.M. Kadish, Inorg. Chem. **21**, 3631 (1982).
- 190) H. Ogoshi, E. Watanabe, Z. Yoshida, J. Kincaid, K. Nakamoto, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2845 (1973).

- 191) J.W. Buchler, C. Dreher, Z. Naturforsch. **39 B**, 222 (1984).
- 192a) W. Beck, W.P. Fehlhammer, Angew. Chem. **79**, 146 (1967);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **6**, 169 (1967).
- b) W. Beck, W.P. Fehlhammer, H. Bock, M. Bauder, Chem. Ber. **102**, 3637 (1969).
- 193a) W. Beck, K. Burger, W.P. Fehlhammer, Chem. Ber. **104**, 1816 (1971).
- b) J.C. Weis, W. Beck, Chem. Ber. **105**, 3203 (1972).
- 194) W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl, E. Schuierer, Chem. Ber. **103**, 3591 (1970).
- 195) W.P. Fehlhammer, T. Kemmerich, W. Beck, Chem. Ber. **112**, 468 (1979).
- 196a) P.H. Kreuzer, J.C. Weis, H. Bock, J. Erbe, W. Beck, Chem. Ber. **116**, 2691 (1983).
- b) J. Erbe, W. Beck, Chem. Ber. **116**, 3867 (1983).
- c) W.P. Fehlhammer, W. Beck, Z. Naturforsch. **38 B**, 546 (1983).
- 197a) R.F. Ziolo, J.A. Thich, Z. Dori, Inorg. Chem. **11**, 626 (1972).
- b) Z. Dori, R.F. Ziolo, Chem. Rev. **73**, 247 (1973).
- 198) F. Sato, M. Etoh, M. Sato, J. Organomet. Chem. **37**, C 51 (1972).
- 199) A. Rosan, M. Rosenblum, J. Organomet. Chem. **80**, 103 (1974).
- 200) L. Busetto, A. Palazzini, R. Ros, Inorg. Chim. Acta

13, 233 (1975).

- 201) W. Rigby, P.M. Bailey, J.A. McCleverty, P.M. Maitlis,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1979**, 371.
- 202) G. La Monica, G. Ardizzoia, S. Cenini, F. Porta,
J. Organomet. Chem. **273**, 263 (1984).
- 203a) P. Kreutzer, C. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W.
Beck, C. Spencer, R. Mason, Z. Naturforsch. **27 B**,
745 (1972).
- b) T. Kemmerich, J.H. Nelson, N.E. Takach, H. Boehme,
B. Jablonski, W. Beck, Inorg. Chem. **21**, 1226 (1982).
- 204) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); *ibid.* **75**,
742 (1963).
- 205) R. Huisgen, in A. Padwa (ed.), 1,3-Dipolar Cyclo-
addition Chemistry, Wiley-Interscience, New York
1984.
- 206) J. Geisenberger, Dissertation Universität München
1985.
- 207) J. Geisenberger, J. Erbe, J. Heidrich, W. Beck,
Z. Naturforsch. **42 B**, 55 (1987).
- 208) L. Birkhofer, P. Wegner, Chem. Ber. **99**, 2512 (1966).
- 209) T. Kemmerich, Dissertation Universität München 1975.
- 210) J.H. Nelson, N.E. Takach, N. Bresciani-Pahor, L.
Randaccio, E. Zangrado, Acta Crystallogr. Sect. C
40, 742 (1984).
- 211) W. Beck, K. Schorpp, Chem. Ber. **108**, 3317 (1975).
- 212) W. Beck, R. Höfer, J. Erbe, H. Menzel, U. Nagel,

- G. Platzen, Z. Naturforsch. **29 B**, 567 (1974).
- 213) J. Erbe, Dissertation Universität München 1978.
- 214) P. Paul, S. Chakladar, K. Nag, J. Indian. Chem. Soc. **62**, 933 (1985).
- 215) P. Paul, K. Nag, Inorg. Chem. **26**, 2969 (1987).
- 216) N.E. Takach, E.M. Holt, N.W. Alcock, R.A. Henry, J.H. Nelson, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2968 (1980).
- 217) N.E. Takach, J.H. Nelson, Inorg. Chem. **20**, 1258 (1981).
- 218a) B.T. Hsieh, N.E. Takach, E.B. Milosavljevic, J.H. Nelson, T. Kemmerich, W. Beck, N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio, K.R. Brower, Inorg. Chim. Acta **134**, 31 (1987).
- b) B.T. Hsieh, J.H. Nelson, E.B. Milosavljevic, W. Beck, T. Kemmerich, Inorg. Chim. Acta **133**, 267 (1987).
- 219) A.M. Golub, H. Köhler, V.V. Skopenko, Chemistry of Pseudohalides, Kap. 7, Elsevier, Amsterdam 1986.
- 220) W. Beck, K. Schorpp, C. Oetker, R. Schlöder, H.S. Smedal, Chem. Ber. **106**, 2144 (1973).
- 221) M. Lenarda, W.H. Baddley, J. Organomet. Chem. **39**, 217 (1972).
- 222) W. Beck, R. Nitzschmann, H.S. Smedal, J. Organomet. Chem. **8**, 547 (1967).
- 223) W. Beck, W. Hieber, G. Neumaier, Z. Anorg. Allg. Chem. **344**, 285 (1966).
- 224) W. Sacher, U. Nagel, W. Beck, Chem. Ber. **120**, 895 (1987).

- 225) D.A. Summerville, I.A. Cohen, K. Hatano, W.R. Scheidt, Inorg. Chem. **17**, 2906 (1978).
- 226) H. Köhler, M. Jeschke, V.I. Nefedor, Z. Anorg. Allg. Chem. **552**, 210 (1987).
- 227) F.A. Miller, W.K. Baer, Spectrochim. Acta **19**, 73 (1963).
- 228a) Trocknen im Labor, Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der Fa. Merck, Darmstadt.
- b) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
- 229a) H.L. Krauss, H. Stach, Z. Anorg. Allg. Chem. **366**, 34 (1969).
- b) H.L. Krauss, Nachr. Chem. Techn. **16**, 260 (1968).
- 230) W. Hieber, G. Braun, Z. Naturforsch. **14 B**, 132 (1959).
- 231) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III, S. 1951, F. Enke, Stuttgart 1981.
- 232) D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, Inorg. Synth. **11**, 99 (1968).
- 233) J.P. Collmann, J.W. Kang, J. Am. Chem. Soc. **89**, 844 (1967).
- 234) J. Chatt, B.L. Shaw, J. Chem. Soc. **1962**, 5082.
- 235) M.J. Bruce, C. Hameister, A.G. Swincer, R.C. Wallis, Inorg. Synth. **21**, 78 (1982).
- 236a) W.L. Jolly, Inorg. Synth. **11**, 116 (1968).
- b) R.B. King, Organomet. Synth., Vol. 1, Academic Press, New York 1965, S. 145.
- 237) T.S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**,

104 (1956).

- 238) F. Bonati, M. Felici, B.R. Pietroni, A. Burini, Gaz.
Chim. Ital. **112**, 5 (1982).

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden neue Lewis-saure Übergangsmetallkomplexe, deren Synthese und Reaktivität, sowie neue Reaktionen von $(OC)_5ReFBF_3$ (**1**) beschrieben.

- **1** reagiert mit $Me_3SiC\equiv CH$ oder $Me_3SnC\equiv CSnMe_3$ zum σ,π -Ethinid-verbrückten Komplex $[(OC)_5Re(\mu-\eta^2-C\equiv CH)Re(CO)_5]^+ BF_4^-$ (**2**). Aus **2** und Natriumethanolat entsteht unter HBF_4 -Abspaltung der σ,σ -Ethindiid-verbrückte Komplex $(OC)_5ReC\equiv C-Re(CO)_5$ (**3**). Die Ausbeuten von **2** und **3** wurden optimiert. **3** läßt sich mit HBF_4 -Etherat wieder zu **2** protonieren; mit HCl und FSO_3H reagiert **3** zum Chloro- bzw. Fluorosulfato-Komplex **4**.

- Die Lewis-Säure **1** setzt sich mit schwefelhaltigen Heterocyclen - je nach eingesetzter Stöchiometrie - zu ein- bzw. zweikernigen kationischen Komplexen um. Im einzelnen wurden folgende Verbindungen dargestellt: $[(OC)_5Re(THT)]^+ BF_4^-$ (**6**), $[(OC)_5Re(1,4-Dt)]^+ BF_4^-$ (**7**), $[(OC)_5Re(1,4-Dt)Re(CO)_5]^{2+} (BF_4^-)_2$ (**8**), $[(OC)_5Re(1,3-Dt)]^+ BF_4^-$ (**9**), $[(OC)_5Re(1,3-Dt)-Re(CO)_5]^{2+} (BF_4^-)_2$ (**10**), $[(OC)_5Re(1,3,5-Tt)]^+ BF_4^-$ (**11**) und $[(OC)_5Re(1,3,5-Tt)Re(CO)_5]^{2+} (BF_4^-)_2$ (**12**).

Die Komplexe **6-12** wurden IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Ferner zeigen ^1H -NMR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen, daß in den Verbindungen **9-11** eine äquatoriale Stellung der Metallcarbonyl-Fragmente bevorzugt wird.

- Mit Me_3SiOMe reagiert **1** unter Ether-Spaltung zur Verbindung $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{O}(\text{CH}_3)\text{BF}_3$ (**13a**); **13a** ist sehr hydrolyseempfindlich und setzt sich mit H_2O zu $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{O}(\text{H})\text{BF}_3$ um.
- Durch die Reaktion von **1** mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Wasser konnte der Dichromat-verbrückte Komplex $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{OCr}(\text{O})_2\text{OCr}(\text{O})_2\text{O}-\text{Re}(\text{CO})_5$ (**15**) gefaßt werden. Die Metallatome liegen in **15** in hoher ($\text{Cr}(\text{VI})$) und niedriger ($\text{Re}(\text{I})$) Oxidationsstufe vor.
- Durch Halogenid-Abstraktion aus den entsprechenden Halogenokomplexen mit AgReO_4 wurden die Verbindungen $(\text{OC})_5\text{ReOReO}_3$ (**16**), $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{OReO}_3)$ (**17**), $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{OReO}_3)$ (**18**), $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})(\text{OReO}_3)$ (**19**), $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5](\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{OReO}_3)$ (**20**) und $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})(\text{OReO}_3)$ (**21**) mit Perrhenat als Ligand erhalten. Auch hier liegen hohe ($\text{Re}(\text{VII})$) und niedrige Oxidationszahlen ($\text{Re}(\text{I})$; $\text{Rh}, \text{Ir}(\text{I})$; $\text{Pt}(\text{II})$; $\text{Ru}, \text{Os}(\text{II})$) nebeneinander im gleichen Komplex vor. $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{H})(\text{Cl})-(\text{OReO}_3)$ (**22**) entsteht durch die Reaktion von $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2-(\text{CO})(\text{H})(\text{Cl})(\text{FBF}_3)$ mit NaReO_4 . Das koordinierte Perrhenat ist in **16-22** relativ stark gebunden und kann nur durch Liganden mit guten Donoreigenschaften (PPh_3 , Acetonitril) verdrängt werden.
- Fluorsulfonsäure reagiert mit den entsprechenden Alkyl-Komplexen zu den Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MOSO}_2\text{F}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ **25**, W **26**).
- Durch einen Vergleich der spektroskopischen Daten analog gebauter Komplexe können die Koordinationsstärken von

schwach koordinierenden Anionen bestimmt werden. Es ergibt sich folgende Reihe mit abnehmender Stärke der Koordination:



- $\text{Co}(\text{TPP})\text{CH}_3$ setzt sich mit HBF_4 -Etherat zur kationischen Verbindung $[\text{Co}(\text{TPP})]^+ \text{BF}_4^-$ (27) um; das Tetrafluoroborat ist, wie das IR-Spektrum zeigt, nicht koordiniert.

27 reagiert mit stärker koordinierenden Anionen wie N_3^- und $\text{C}(\text{CN})_3^-$ zu den Komplexen $\text{Co}(\text{TPP})\text{N}_3$ (29) und $\text{Co}(\text{TPP})(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ (33). Am Azid-Liganden von **29** lassen sich mit Acetylendi-carbonsäuredimethylester und Cyclohexylisocyanid 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen durchführen; es entstehen dabei der Triazolato- und Tetrazolato-Komplex **30** und **32**. Aus **30** kann der Heterocyclus durch Umsetzung mit HCl abgespalten werden.

- Die "in situ" erzeugte Lewis-Säure Ph_3PAu^+ reagiert mit Kaliumtricyanmethanid zu $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{NCC}(\text{CN})_2)$ (34); in **34** koordiniert das Tricyanmethanid-Ion über einen Nitrilstickstoff und kann daher als Dicyanketeniminat formuliert werden.

Abkürzungen

Bu	Butyl	M	Metallatom
Ber	Berechnet	OEP	Octaethylporphyrin
COD	Cyclooctadien	Ph	Phenyl
Cy	Cyclohexyl	i-Pr	Isopropyl
DMSO	Dimethylsulfoxid	R	Organischer Rest
Dppe	Diphenylphosphinoethan	THF	Tetrahydrofuran
Dt	Dithian	THT	Tetrahydrothiophen
Et	Ethyl	TMS	Tetramethylsilan
Gef	Gefunden	TPP	Tetraphenylporphyrin
Hal	Halogenatom	Tt	Trithian
Ind	Indenyl	TTP	Tetra(p-tolyl)por-
L	Ligand		phyrin

IR-Spektren

ν	Valenzschwingung	s	Index: symmetrisch
δ	Deformationsschwingung	s	stark
a	Index: antisymmetrisch	sh	Schulter
br	breit	vs	sehr stark
m	mittel	w	schwach

NMR-Spektren

δ	chem. Verschiebung	m	Multiplett
br	breit	q	Quartett
d	Dublett	s	Singulett
dq	Dublett von Quartetts	t	Triplett
dt	Dublett von Triplets		

Dank

Ich danke allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die vielen wertvollen Diskussionen und für die stets freundschaftliche Zusammenarbeit, besonders Herrn Dr. K. H.

Sünkel, Herrn P. Steil, Herrn M. Schweiger, Herrn H.-J.

Müller, Herrn N. Steiner und Herrn P. Fritz.

Bei Frl. M. Bleich, Herrn D. Loderer und Herrn A. Arnold-

John bedanke ich mich für ihre Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenpraktika.

Mein Dank gilt Frl. D. Motz, Frl. E. Eichin, Fr. Jontzak,

sowie Herrn H.-J. Müller für die Anfertigung der NMR-

Spektren, Frau G. Hanatschek, Frau Kiese Wetter und Herrn

P. Fritz für die Aufnahme der IR-Spektren und Frau Moser

und Herrn Schö nauer für die Ausführung der Elementar-

analysen.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. H. Knö zinger und Herrn

H. Zeilinger für die Aufnahmen der Raman-Spektren, sowie

Herrn H. Hartl für die Durchführung der Atomabsorptions-

spektroskopie.

Für die vielen kleinen, zum Entstehen dieser Arbeit aber

unerläßlichen Unterstützungen bin ich Frau H. Hroß, Frl.

Ch. Fengler und Herrn Dr. E. Leidl dankbar.

Lebenslauf

Name	Jürgen Heidrich
Geburtsdatum	19. März 1956 in München
Eltern	Günther Heidrich, Maschinenbauingenieur Agnes Heidrich, geb. Borowski

Schulbildung

1962 - 1966	Volksschule an der Ichostraße in München
1966 - 1976	Albert-Einstein-Gymnasium in München
Juni 1976	Reifeprüfung

Zivildienst September 1976 - Januar 1978

Studium der Chemie

November 1978 Einschreibung an der Ludwig-Maximilians-
Universität München

Mai 1981 Diplom-Vorprüfung

November 1983 Diplom-Hauptprüfung

Januar 1984 - Oktober 1984

Diplomarbeit am Institut für Anorganische
Chemie der Universität München bei Prof.
Dr. W. Beck

November 1984 teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche
Hilfskraft bei Prof. Dr. W. Beck

April 1986 vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfs-
kraft bei Prof. Dr. W. Beck

